الصناعات الكيميائية

الجزء الثالث

البترول والبتروكيماويات. الصابون والمنظفات الصناعية
المطاط

الدكتور
أحمد مدحت إسلام





الصناعات الكيميائية

البترول والبتروكيماويات ـ الصابون والمنظفات الصناعية ـ المطاط

الأستاذ الدكتور

أحمد مدحت إسلام

أستاذ الكيمياء المتفرغ

وعميد كلية العلوم الأسبق بجامعة الأزهر

١٤١٨هـ / ١٩٩٧م

ملتزم الطبع والنشر

دار الفكر العربي

٩٤ شارع عباس العقاد ـ مدينة نصر ـ القاهرة

ت: ٢٧٥٢٩٨٤ ـ فاكس: ٢٧٥٢٧٣٥

٦٦٥,٥ أحمد مدحت إسلام.
أح ص ن

الصناعات الكيميائية: البترول والبتروكيماويات، الصابون والمنظفات الصناعية، المطاط/ أحمد مدحت إسلام. ـ القاهرة: دار الفكر العربى، ١٩٩٧.

١٠٥ ص: إيض ؛ ٢٤سم .

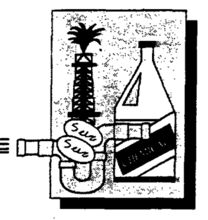
تدمك : ١ - ٠٩٩٣ - ١٠ - ٩٧٧.

١ ـ البترول. ٢ ـ البتروكيماويات. ٣ ـ الصابون.
٤ ـ المنظفات الصناعية. ٥ ـ المطاط. أ ـ العنوان.

تصميم وإخراج فنى: أيمن رزق هيبة

محتويات الكتاب

الموضوع	الصفحة



تقديم

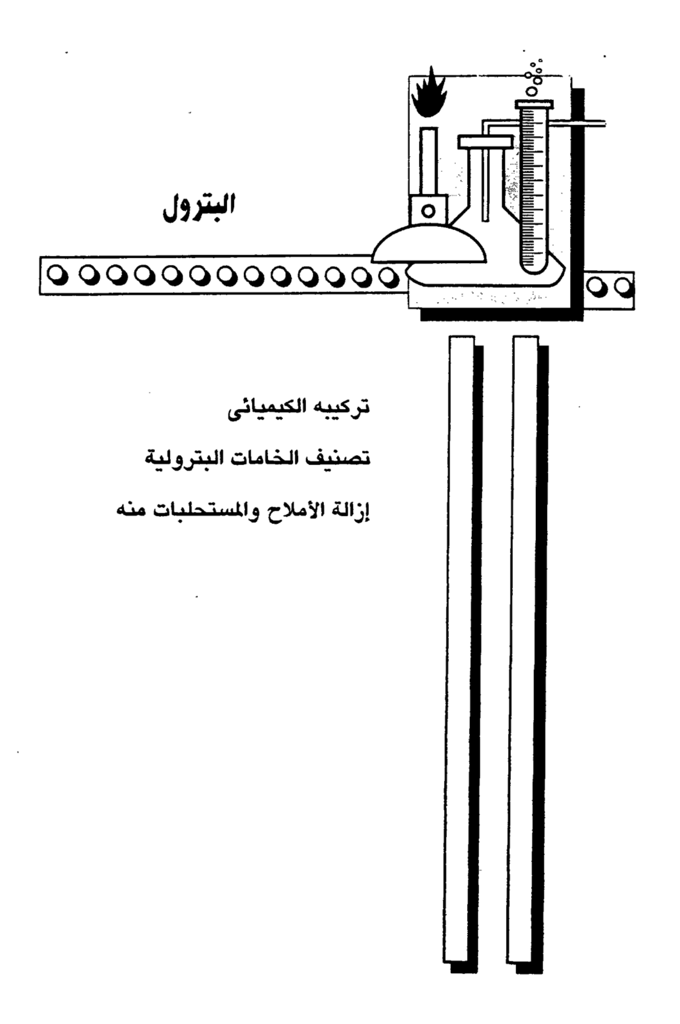
يتضـمن هذا الكتاب نبذة تاريخـية عن اكتـشاف زيت البترول، ثم عـرضا مبسطا لتركيبه الكيميائى وتصنيف أنواعـه المختلفة وإزالة ما يصحبه عند استخراجه من أملاح ومـستحلبـات، ويلى ذلك وصف مختـصر لطرق تكرير البـترول التى تتضمن التقـطير لفصل مكوناته المختلفة، وطرق تكسيـر بعض المقطرات للحصول منها على الجازولين وبعض المواد النافعة الأخرى، وكذلك طرق الإصلاح والتحلية وتنقية المقطرات، وقـد تم عرض كل هذا فى إطار أهمية البترول كـمادة أولية فى أغلب الصناعات الكيميائية الأخرى.

كذلك يشتمل الكتـاب على أهم طرق تحضير البتروكـيماويات من مقطرات البترول وبعض الغـازات الناتجة منه مثل الإيثلين والبروبيلين والبيـوتان والبيوتيلين وكذلك من مقـطرات النافثا ومن فحم الكوك الناتج من تفـحيم المازوت والزيوت الثقيلة الأخرى. يضاف إلى ذلك كـثير من الكيميائيات الهامـة التى يستخدم الغاز الطبيعى فى إنتاجها، مع ذكر أهم استخداماتها فى الصناعة.

ويشتـمل الكتـاب كذلك على عـرض مبسـط لبعض المواد المستـخـدمة فى التنظيف، مثل الصابون والمنظفات الصناعية والشـامبو، مع ذكر طرق تحضيرها من الزيوت والدهون أو من بعض منتجات البترول، وذكر أنواعهـا وتركيبها الكيميائى والفعل المنظف لكل منها.

ويتضمن الكتاب أيضا شرحـا لطرق تحضير وتصنيع المطاط الطبيعى والمطاط الصناعى الذى يحـضر من غـازات البتـرول، مثل مطاط النيـوبرين، وبونا ـ S، وبونا ـ N، ومطاط البيوتيل، ومطاط الإثيلين بروبيلين، وكذلك مطاط السليكون، مع ذكر أوجه استخدام كل منها فى الصناعة.





البترول

تركيبه الكيميائى

تصنيف الخامات البترولية

إزالة الأملاح والمستحلبات منه



نبذة تاريخية

كان الفحم فى خلال القرن التاسع عشـر يعد أهم مصدر من مصادر الطاقة التى يستخدمها الإنسان فى حياته اليومية، فكان يستخدم فى عمليات التدفئة، وفى إنتاج البخـار لإدارة الآلات، كما كان يعـد من أهم مصادر المواد الكيمـيائية التى يحتـاجهـا الإنسان فى ذلك العـصر، وذلك عن طريق تقطيـره إتلافيـا بمعزل عن الهواء.

وقد حل البترول بعد ذلك تدريجيا محل الفحم، حتى صار من أهم المصادر المعروفة للطاقة فى عصرنا الحديث.

وقد عرف الإنسان زيت البترول منذ زمن بعيـد، فقد عرفه الفرس على هيئة نز أسود اللون يخرج من بين صخور الأرض، واستـعملوا القطران الكثيف المتبقى منه بعـد تطاير أو تبخـر أجزائه المتطايرة، فى البـناء وفى تثبيت أحجـار الأسوار المحيطة بالمعابد وبالمدن.

ولاشك أن نار المجوس الخالدة، والتى قيل إنها لم تطفـأ أبدا، كانت نتيجة لاشتعـال بعض أبخرة هذا الزيت، أو اشتعـال بعض الغازات مثل الغاز الـطبيعى المصاحب له، ولهذا اعـتبرها المجوس نارا مقدسـة فأقاموا لها الشعائـر وقدموا لها القرابين.

كذلك ذكر الرحالة الشهيـر «ماركو بولو» أنه شاهد فى أثناء الرحلة التى قام بها إلى الصين، فى نهاية القرن الثالث عشر، زيتا أسود اللون كريه الرائحة يتدفق من شقوق فى سطح الأرض بالقرب من بحر قزوين.

وقد قال أوائل المستكشفين لقارة أمريكا الشمالية أنهم وجدوا بركا ضحلة من هذا الزيت الأسود، كما وجدوا بعضا منه يطفو على سطح الماء فى بعض المجارى المائية والخلجان.

ولم يعرف أحد من أين أتى هذا الزيت، كما لم يعرف أحد قيمته الحقيقية فى ذلك الحين حتى أنه كان يعتبر مصدر إزعاج لكثير من المزارعين الذين كانوا يحفرون الآبار بحثا عن الماء، فكانوا يضيقون به لأنه يلوث الماء ويُلوث أيديهم وملابسهم بلونه الأسود ورائحته الكريهة، فلم يكونوا يعرفون له فائدة فى ذلك الحين.

وعندما عرف الناس أن هذا الزيت يقبل الاشتعال، ويمكن استخدامه وقودا، زاد الاهتمام به وكثر عليه الطلب، وكانت أول بئر حقيقية حفرت لاستخراجه فى مدينة «تيتوس فيل» «Titusville» فى بنسلفانيا عام ١٨٥٩ بواسطة مهندس أمريكى يدعى «دريك» «E.L. Drake».

ولم يزد إنتاج الولايات المتحدة من البترول عام ١٨٦٠ على أكثر من ٢٠٠٠ برميل، وهو رقم يتضاءل كثيرا أمام الإنتاج العالمى الحالى من زيت البترول، وقد يصل إنتاج بعض وحدات التقطير فى مصنع التكرير اليوم إلى أكثر من ١٠٠,٠٠٠ برميل فى اليوم الواحد.

وترجع أهمية البترول فى وقتنا الحالى إلى أنه يستخدم فى كثير من المجالات، فتستخدم مقطراته المختلفة فى تسيير وسائل النقل والمواصلات، كما يستخدم بعضها فى إدارة محطات القوى وفى توليد الكهرباء، بالإضافة إلى أن هناك أكثر من ألفى مادة عضوية يمكن صنعها من البترول الآن.

وتنتج أغلب هذه المواد الكيميائية من بعض الغازات أو بعض مقطرات البترول بطرق بسيطة ومباشرة، وهى تعرف باسم البتروكيميائيات «Petrochemicals»، وهى تدخل فى صنع كثير من المواد الهامة التى نستخدمها كل يوم مثل المطاط الصناعى والمنظفات الصناعية، وسوائل التنظيف والمذيبات، واللدائن والمخصبات الزراعية، ومبيدات الحشرات، وبعض الأدوية والأصباغ وغيرها.

ويمكن القول أن نصف ما نستخدمه اليوم من المواد العضوية والمركبات، ترجع فى أصولها إلى البترول.

التركيب الكيميائى للبترول

قبل أن نتحدث عن صناعة البتروكيميائيات وإنتاج مختلف الغازات والمقطرات من البترول، يجب أن نعرف شيئا عن التركيب الكيميائى للبترول.

يتكون البترول الخام من خليط من أنواع مختلفة من المركبات العضوية، ولكن أغلب هذه المركبات تتكون جزيئاتها من ذرات متصلة من الكربون، مرتبطة ببعض ذرات الهدروجين، ولهذا يطلق عليها اسم الهدروكربونات.

ولا يعنى ذلك أن البترول الخام يتكون من هذه الهدروكربونات فقط، فقد ثبت بالتحليل الكيميائى للأنواع المختلفة للبترول أن هناك عددا قليلا من العناصر الأخرى التى تشترك فى تكوين مركبات أخرى خلاف الهدروكربونات، وتوجد بعض هذه المركبات بنسب متفاوتة فى كثير من أنواع البترول. ومن أمثلة هذه العناصر : الأكسجين، والنتروجين، والكبريت بالإضافة إلى بعض العناصر الفلزية الأخرى.

ويختلف التركيب الكيميائى للبترول من حقل لآخر؛ وذلك لأن البترول ليس مركبا واحدا، ولكنه خليط من عدة مركبات. ويمكن بصفة عامة تقسيم المركبات التى تدخل فى تركيب البترول الخام إلى الأقسام التالية :

١ ــ المركبات البرافينية :

وهى مركبات هدروكربونية تتكون جزيئاتها باتحاد الكربون والهدروجين فقط، وقد تتصل فيها ذرات الكربون على هيئة سلاسل مستقيمة، أو على هيئة سلاسل متفرعة، وهى مركبات مشبعة تخلو جزيئاتها من الروابط الثنائية أو الثلاثية غير المشبعة، ولذلك فهى لا تدخل فى كثير من التفاعلات الكيميائية، وتعد قليلة النشاط، ولكنها سهلة التأكسد وتعطى عند احتراقها طاقة عالية.

ومن أمثلة هذه المركبات الميثان والبروبان والبيوتان، وهى غازات فى درجات الحرارة العادية، ولكنها توجد ذائبة فى بقية الهدروكربونات السائلة مثل البنتان

الذى يحتوى جزيئه على خمس ذرات من الكربون، إلى الترای دیکان الذى يحتوى جزيئه على ثلاث عشرة ذرة من ذرات الكربون.

$CH_3.(CH_2)_{11}.CH_3$ $CH_3.(CH_2)_3.CH_3$

الترايديكان البنتان

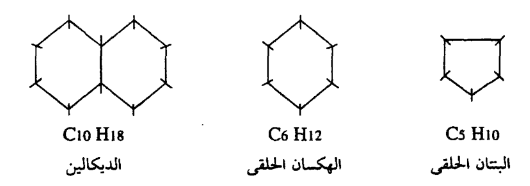
أما الهدروكربونات البرافينية الأعلى من ذلك فهى مواد جامدة شمعية الملمس وتحتوى جزيئاتها على عدد أكبر من ذرات الكربون، يصل إلى نحو ثمان وعشرين ذرة فى حالة الفازلين وشمع البرافين.

٢ ـ المركبات الحلقية :

هناك نوعان من هذه المركبات :

أ ـ النفثينات : وهى عبارة عن مركبات هدروكربونية تتصل فيها سلاسل ذرات الكربون على هيئة حلقات مشبعة وخالية من الرباطات غير المشبعة.

ومن أمثلة هذه المركبات البنتان الحلقى (٥ ذرات) والهكسان الحلقى (٦ ذرات) وهما سوائل ودرجة غليانهما ٤٩,٢ ، ٨٠,٨ سلزيوس على الترتيب.

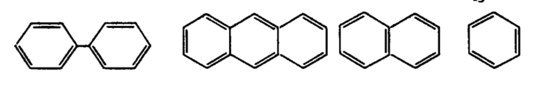


$C_{10}H_{18}$ الديكالين — C_6H_{12} الهكسان الحلقى — C_5H_{10} البنتان الحلقى

ويطلق على مثل هذه المركبات الحلقية المشبعة ومشتقاتها اسم النفثينات.

ب ـ المركبات الأروماتية : وهى عبارة عن هدروكربونات حلقية توجد بحلقاتها روابط ثنائية وتتصف بصفاتها الأروماتية التى تميزها عن غيرها. وتوجد بعض هذه المركبات أحيانا فى بعض أنواع البترول، وهى تستخدم بعد فصلها فى الصناعات البتروكيميائية لتحضير عدد كبير من المواد، ولكنها توجد عادة بنسبة صغيرة تقل عن نسبة النفثينات.

ومن أمثـلة هذه المركبـات البنزين أو النفثـالين أو مركب ثنائى الفنـيل، أما المركبات الأروماتية التى تتكون جزيئاتهـا من عدد أكبر من الحلقات مثل الأنثراسين والفينانثرين، فهى تدخل فى تركيب بعض المواد الأسفلتية، وقد توجد نسبة صغيرة منهـا فى أحد المقطرات الثـقـيلة للبتـرول، وهو مـقطر المازوت، كمـا فى بعض الخامات المصرية.



البنزين النفثالين الأنثراسين ثنائى الفنيل

٣ ـ المركبات الأوليفينية :

وهى كذلك من نوع الهدروكـربونات، ولكنها هدروكربونات غير مـشبعة، ومن أمثلتها الإثيلين، والبروبيلين، والبيوتيلين، وهى توجد عادة بنسبة صغيرة فى البترول الخام، ولكنها تتكون بكميات أكبر فى أثناء عمليات تجهيز مقطرات البترول مثل عمليات الإصلاح أو عمليات التكسير الحرارى أو الحفزى، أو فى أثناء تفحيم بعض المقطرات الثقيلة.

$CH_2 = CH_2$ $\quad$ $CH_3 . CH = CH_2$ $\quad$ $CH_3 , CH = CH. CH_3$

إثيلين بروبيلين بيوتيلين

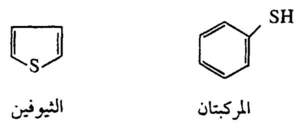
وتتصف هذه المركبات غير المشبعة بنشاطها الكيميائى، ولذلك فإن لها أهمية خاصة فى صناعة البتروكيميائيات.

٤ ـ مركبات أخرى :

قد تحتوى بعض أنـواع البترول على مركبات أخرى خـلاف الهدروكربونات بأنواعهـا السـابقة، وبعض هذه المركـبات قد تحتـوى جزيئاتهـا على ذرات عناصر أخرى مـثل الأكسجـين، أو النتروجين، أو الكـبريت، ولكنها لا توجـد عادة إلا بنسبة صغيرة لا تزيد على ٥٪ على الأكثر من وزن الخام.

أ ـ **مركبات الكبريت** : تختلف نسبة مركبات الكبريت الموجودة بالبترول من خام إلى آخر، وقد تصل هذه النسبة فى بعض الأحيان إلى نحو ٣٪ من وزن الخام، وهى نسبة عالية؛ لأن ذلك يعنى أن نسبة مركبات الكبريت فى الخام قد تصل إلى أكثر من ٣٠٪ بالوزن. وقد يخلو البترول الخام من الكبريت كما فى خام بنسلفانيا بالولايات المتحدة.

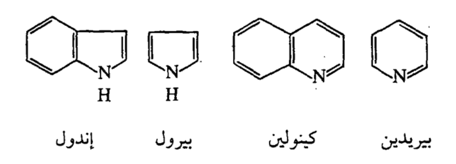
ولا تتوزع نسبة الكبريت توزيعا متساويا بين المقطرات الناتجة من تقطير البترول الخام، وذلك بسبب اختلاف درجات تطاير الأنواع المختلفة من مركبات الكبريت الموجودة بالخام. وأهم مركبات الكبريت التى يعم وجودها فى البترول هى بعض مركبات المركبتان والثيوفين، بالإضافة إلى غاز كبريتيد الهدروجين وبعض الكبريت العنصرى.



ب ـ **مركبات النتروجين** : قد تخلو بعض أنواع البترول الخام تماما من مركبات النتروجين، ولكنها قد توجد بنسبة صغيرة فى بعض الأنواع الأخرى من الخام. ويلاحظ أن أغلب مركبات النتروجين لا تتحمل درجات الحرارة العالية، ولهذا فهى تنحل فى بعض الأحيان فى أثناء عمليات التكرير المختلفة.

وأهم مركبات النتروجين التى قد توجد فى البترول هى بعض مشتقات البيريدين والكينولين، وكذلك مشتقات البيرول والإندول، ويؤدى وجود هذه المركبات فى مقطرات البترول إلى تكوين مواد صمغية وراتينجات، وخاصة فى أثناء تخزين هذه المقطرات، كما تؤدى إلى تغير لونها وتغير رائحتها، وذلك بسبب عدم ثبات هذه المركبات وسهولة تأكسدها.

ويلاحظ كذلك أن وجود مركبات النتروجين فى البترول، يقلل كثيرا من كفاءة عوامل الحفز المستخدمة فى عمليات التكرير.



جـ ـ **مركبات الأكسجين** : تحتوى بعض أنواع البترول الخام على قليل من مركبات الأكسجين، ولكن بعض هذه المركبات قد يتكون فى أثناء عمليات التكرير، مثل بعض الفينولات وبعض الأحماض النفثينية وغيرها التى تتكون أحيانا فى عمليات التكسير الحرارى للمقطرات المتوسطة والثقيلة للبترول.

وتتركز مركبات الأكسجين بصفة عامة فى الأجزاء الثقيلة التى تتبقى من عمليات التقطير، حيث تدخل فى تركيب المواد الأسفلتية والراتينجات.

٥ ـ مكونات معدنية :

تحتوى أغلب أنواع البترول على بعض المكونات المعدنية، وهى تظهر بوضوح فى الرماد الذى يتخلف عن حرق الخامات البترولية، وبخاصة الثقيلة منها.

ويحتوى هذا الرماد على أنواع مختلفة من الفلزات، أهمها الحديد، والكالسيوم، والمغنسيوم، والنيكل، والفانديوم، وهى قد تنشأ من بعض الأملاح الذائبة فى الماء المصاحب للبترول الخام عند استخراجه من باطن الأرض، أو قد تنشأ من بعض الشوائب التى قد تختلط بمنتجات البترول فى أثناء عمليات التقطير والتكرير.

ويفضل دائما التخلص من هذه المواد المعدنية قبل تكرير الخام؛ لأنها تؤدى إلى الإضرار بالأفران وبالأجهزة الأخرى، بالإضافة إلى أنها تقلل من كفاءة عوامل الحفز المستخدمة فى عمليات التكرير.

تصنيف الخامات البترولية

يتضح مما سبق تعدد المواد الداخلة فى تركيب البترول الخام، ولذلك يصعب تصنيف أنواع البترول فى مجموعات محددة متشابهة الخواص، ولكنها تصنف أحيانا تبعا لنوع المركبات الغالب فى تركيبها كما يلى :

١ ـ زيوت برافينية الأساس :

وهى الزيوت التى تتكون بنسبة عالية من بعض الهدروكربونات المشبعة ذات السلاسل الكربونية المستقيمة أو المتفرعة.

٢ ـ زيوت نفثينية الأساس :

وهى الزيوت التى تزيد فيها نسبة الهدروكربونات الحلقية المشبعة من نوع النفثينات على نسبة غيرها من المركبات.

٣ ـ زيوت أسفلتية الأساس :

وهى زيوت توجد بها نسبة عالية من المواد الأسفلتية.

٤ ـ زيوت مختلطة :

وهى الزيوت التى توجد بها نسب متغايرة من كل المركبات السابقة مختلطة معا بحيث لا يمكن تصنيفها تحت أى قسم من الأقسام السابقة.

ويعتمد هذا التقسيم على نسبة المواد الشمعية التى توجد فى الجزء الثقيل الذى يتبقى عند تقطير الخام تحت الضغط الجوى المعتاد، فإذا كانت نسبة المواد الشمعية فى هذا الجزء كبيرة إلى حد ما، قيل أن الخام برافينى الأساس. أما إذا كانت نسبة هذه المواد قليلة فى هذا الجزء، قيل أن الخام أسفلتى الأساس. ويلاحظ أن أغلب أنواع البترول من النوع المتوسط بين هذين النوعين.

وقد استخدمت طريقة أخرى لتصنيف الأنواع المختلفة من البترول تعتمد على تقدير كثافة قطفة خاصة من قطفات الخام، ومن المعروف أن كثافة المواد البترولية التى تغلى عند درجات حرارة متقاربة، تزداد من البرافينات إلى النفثينات إلى المركبات الأروماتية.

وتؤخذ فى هذه الطريقة قطفة من الكيروسين تقع درجة غليانها بين ٢٥٠ ، ٢٧٠ سلزيوس تحت الضغط الجوى المعتاد، ثم تقاس كثافتها، فإذا كانت كثافة هذه القطفة ٠,٨٢٥ أو أقل من ذلك، اعتبر الخام برافينى الأساس، أما إذا كانت كثافتها ٠,٨٦٠ أو أكثر من ذلك، اعتبر الخام نفثينى الأساس.

وهذا النوع من التصنيف لا يرضى المشتغلون بصناعة البترول، فهم يفضلون الحصول على بيانات أخرى تدل على نوعية الخام، مثل نسبة المقطرات المختلفة الناتجة من تقطيره، مثل الجازولين والكيروسين، ونسبة ما به من كبريت أو مواد أسفلتية، إلى غير ذلك من البيانات التى تعطى صورة واضحة عن صفات الخام، وعن قيمته الاقتصادية.

إزالة الأملاح والماء المستحلب من البترول

لا يستخدم البترول بحالته الطبيعية التى يستخرج بها من باطن الأرض، ولكنه يعرض عادة إلى عدة عمليات طبيعية وكيميائية مختلفة للحصول منه على مقطرات تستخدم فى مختلف الأغراض، وتجمع كل هذه العمليات تحت اسم عام هو تكرير البترول.

والهدف من عمليات التكرير هو الحصول على مقطرات تصلح للاستخدام وقودا فى وسائل النقل وفى بعض العمليات الصناعية، مثل الجازولين والكيروسين والسولار وزيت الديزل، وكذلك للحصول على بعض المواد التى تستعمل فى صناعة البتروكيميائيات مثل غازات الإثيلين والبروبيلين والبيوتيلين، والأيزوبيوتيلين، وبعض المواد الأروماتية، مثل البنزين والطولوين والزايلين.

ولا يمكن الشروع فى عمليات التكرير إلا بعد التخلص من الماء المستحلب المصاحب للبترول،وما به من أملاح معدنية، وغالبا ما يكون الماء والزيت منفصلين عند اندفاعهما معا فى أنبوبة البئر، ثم تحدث عملية الاستحلاب بينهما بعد ذلك نتيجة لعمليات الدفع الميكانيكية التى يتعرض لها الزيت فى أثناء استخراجه.

وعادة ما يكون كلوريد الصوديوم هو الملح الأساسى، ومع ذلك فقد توجد بالماء بعض الأملاح الأخرى مثل كلوريدات الكالسيوم والمغنسيوم، وهذه الأملاح

لها تأثير ضار؛ لأنها تتحلل فى أجهزة التقطير معطية كلوريد الهدروجين الذى يسبب تآكل الأجهزة والمعدات، وخاصة عند وجود بعض الرطوبة فى الزيت.

ويضاف إلى ذلك أن بعض هذه الأملاح قد يدخل فى سلسلة من التفاعلات مع كبريتيد الهدروجين ومع الحديد، مما يؤدى إلى مزيد من التآكل وخاصة عندما يكون الزيت محتويا على الكبريت.

ويمكن مكافحة هذا التآكل بغاز النشادر، ولكن ذلك قد يؤدى إلى تآكل بعض الأنابيب المصنوعة من النحاس أو سبائك النحاس، كما أن كلوريد الأمونيوم الناتج من تعادل النشادر مع كلوريد الهدروجين، قد يتسبب فى انسداد الأنابيب والمكثفات وغيرها.

وعلى الرغم من أن كلوريد الصوديوم لا ينحل فى أجهزة التقطير إلا أنه عندما يترسب فى معدات التبادل الحرارى أو فى أنابيب الأفران، يؤدى إلى خفض كفاءة هذه المعدات والأجهزة.

وهناك عدة طرق لفصل المستحلبات والأملاح أهمها :

١ ـ الطرق الميكانيكية :

وهى طرق تعتمد على الترسيب أو الترشيح بعد إضافة بعض الدقائق الصلبة إلى الزيت بعد رفع درجة حرارته قليلا لتقليل كل من اللزوجة والتوتر السطحى للمستحلب، ولكن يجب التحكم جيدا فى عملية التسخين حتى لا تتطاير مكونات الزيت ذات درجات الغليان المنخفضة، ولهذا يتم التسخين أحيانا تحت ضغط مناسب، ثم تجرى عملية الترشيح على آلات طرد مركزى.

٢ ـ الطرق الكيميائية :

تعتمد هذه الطرق على إضافة مواد تساعد على تكسير المستحلب وتبطل تأثير العوامل التى أدت إلى تكوينه، أو تحدث نوعا عكسيا من المستحلبات، فبدلا من أن يكون المستحلب من الماء فى الزيت، تعطى هذه المواد مستحلبا من الزيت فى الماء، مما يساعد على تكسير المستحلب الأصلى.

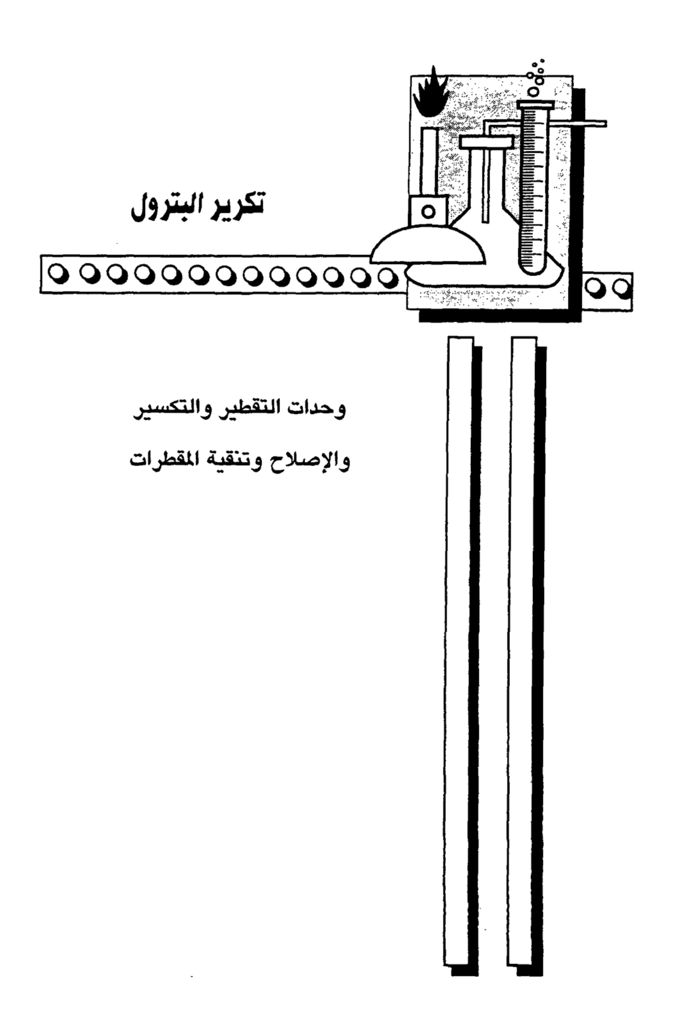
ومن أمثلة هذه المواد الصابون وبعض المواد السلفونية المساعدة على البلل، أو بعض الإلكتروليتات أو المذيبات مثل الكحول.

٣ ـ الطرق الكهربائية :

تستخدم هذه الطريقة بإمرار تيار كهربائى بين قطبين على أن يكون الفرق فى الجهد بينهما عاليا، وعادة ما يتم غسل الزيت بالماء أولا وتسخينه قليلا، وتساعد هذه الطريقة على سحب الأيونات الموجودة بالمستحلب، كما تعادل الشحنة الكهربائية الموجودة على سطح قطرات المستحلب.

وبعد انتهاء عمليات فصل المستحلبات والأملاح، يعتبر البترول الخام جاهزا للتكرير.



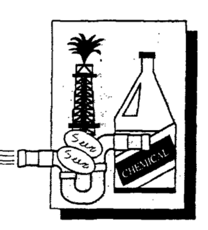


تكرير البترول

وحدات التقطير والتكسير

والإصلاح وتنقية المقطرات





كان البترول فى نهاية القرن التاسع عشر يقطر على دفعات وتفصل منه أربعة أجزاء فقط هى المقطـرات الخفيفة، والبـرافين أو الكيروسين، وزيت يسـتعمل فى التسخين، ثم زيت ثقيل يتبقى فى نهاية عملية التقطير.

ولم تكن هناك فـائدة للمقطرات الخفـيفة فـى ذلك الحين، وكان أصـحاب الآبار يعيدونها إلى باطن الأرض فى أغلب الأحوال،أما الكيروسين وكانوا يطلقون عليه اسم البرافين،فكان يستعمل فى الإضاءة وفى التدفئة،على حين يستخدم الجزء الثالث فى إنتاج البخار، ويستعمل الزيت الثقيل فى تشحيم الآلات والمعدات.

ويتم تكرير البـترول اليوم فى مـعامل خاصـة تعرف باسم معـامل التكرير، ويتم فيها تقطيـر الزيت فى عملية متصلة تحت الضغط الجـوى المعتاد، وتفصل منه أنواع متعـددة من المقطرات مثل الجازولين الذى يسـتخدم فى تسييـر وسائل النقل والمواصلات، والكيـروسين والسـولار المستخـدمين فى تشغـيل المحركـات النفاثة وتربينات الغاز والأفران، وزيت الديزل، وزيت الوقود، بالإضافة إلى الحصول منه على كثير من المواد التى تستخدم فى صنع بعض البتروكيميائيات.

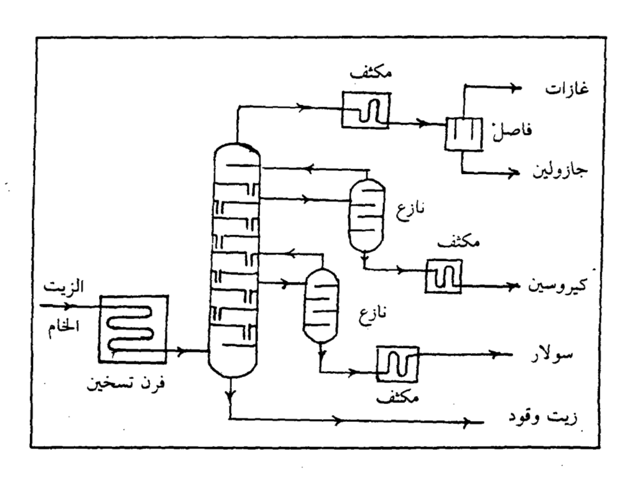
ويحتوى معـمل التكرير على وحدات أساسية يقوم كل منهـا بعمل محدد، مثل وحدات التقطير تحت الضغط الجوى المعتاد أو تحت الضغط المخلخل ووحدات التحلية وتنقية المقطرات، ووحدات الإصلاح التى يتم فـيها تعديل تركيب جزيئات بعض المقطرات، ووحـدات التكسير التى تحـول فيهـا المقطرات الثقـيلة إلى أخرى خفيفة، بالإضافة إلى إنتاج أنواع متعـددة من الغازات وتحويلها إلى كيميائيات عن طريق البلمرة والألكلة وغيرها.

وحدة التقطير

تتم فى وحدة التقطير تجزئه الخام فى عـمليه متصلة إلى أجزاء تختلف كل منها عن الأخرى فى درجات غليانها

ويسخن الزيت الخام أولا فى فرن خاص إلى درجة حرارة عالية تتراوح بين ٤٠٠ ـ ٤٥٠ سلزيوس، ثم تدفع أبخرته فى الجزء الأسفل من عمود رأسى طويل يعرف باسم عـمود التجـزئة. ويحتوى هذا البـرج المصنوع من الصلب فى داخله على عديد من الرفوف، ويوجد لـكل رف منها فتحة خاصة مـغطاة بغطاء متحرك يسمح بمرور الأبخرة من كل رف إلى الرف الذى يعلوه.

وتتكثف أبخـرة المقطرات ذات درجات الغليان المرتفـعة على الرفـوف العليا الباردة، وتعود إلى الرفـوف الأسفل منها، على حين تستـمر أبخرة المقطرات ذات درجات الغليان المنخفضة فى الصعود إلى الجزء العلوى للبرج.



وحدة التقطير

وتؤدى عملية التجزئة إلى خروج الغازات من قمة البرج مثل الميثان والإيثان والبروبان والبيوتان، وهى تستخدم فى صناعة البتروكيميائيات، كما أن البروبان يستخدم بعد إسالته فى فصل المواد الأسفلتية من زيوت التشحيم، على حين يستخدم البيوتان وقودا فى المنازل،بالإضافة إلى استخدامه فى تجهيز مقطرات مرتفعة الأوكتان، وفى صنع بعض المواد الكيميائية.

وتستخدم أبراج صغيرة تعرف باسم النازع «Stripper» لفصل ما قد يوجد بالسولار أو الكيروسين من مواد متطايرة، وإعادتها إلى برج التجزئة الكبير. كذلك قد يفصل أحيانا فى عملية التجزئة مقطر خاص يعرف باسم «النافثا» «Naphtha»، وهو يغلى فى حدود تقع بين درجة غليان الجازولين العليا وهى لا تزيد على ١٢٦° سلزيوس، وبين درجة غليان الكيروسين السفلى وهى لا تقل عن ١٨٠ - ٢٠٠° سلزيوس.

ويستعمل مقطر النافثا فى عمليات الإصلاح لتكوين جازولين ذى رقم أوكتانى مرتفع، أو تفصل منه بعض المواد الأروماتية مثل البنزين والطولوين والزايلين التى تستخدم فى صنع كثير من البتروكيميائيات، كما قد تستعمل النافثا مذيبا لبعض الورنيشات وفى صنع أنواع من الطلاء.

وتفصل من قاع برج التجزئة الزيوت الثقيلة التى يعاد تقطيرها تحت الضغط المخلخل منعا لتحللها بسبب ارتفاع درجات غليانها، ويفصل منها بعض السولار وزيت الديزل وزيوت التشحيم والشمع والبتيومين.

وحدة التكسير

تعتبر وحدة التكسير إحدى الوحدات الهامة فى معمل تكرير البترول، فهى تخدم عدة أغراض، فهى تساعد على إنتاج جازولين ذى رقم أوكتانى مرتفع يحفظ محركات السيارات ويزيد من كفاءتها، ولا يسبب دقا، كما أنها تساعد على إنتاج عدة غازات تصلح للاستخدام فى صناعة البتروكيمياثيات.

وكانت وحدات التكسير تقام أصلا للحصول على مزيد من الجازولين من المقطرات الثقيلة الأخرى، ويتصف بارتفاع رقمه الأوكتانى، ولا يسبب دقا فى محركات السيارات.

وتعد خاصية الدق إحدى الصفات الهامة للجازولين. فبعض الهدروكربونات المستقيمة السلسلة تشتعل عند ضغطها مع الهواء فى أسطوانات المحرك، قبل أن يصل الخليط إلى القيمة القصوى للضغط، وقبل مرور الشرارة الكهربائية. وتعرف هذه العملية بالاشتعال المبكر.

ويتسبب هذا الاشتعال المبكر فى حدوث عدة موجات اشتعال غير منتظمة يسمع لها صوت فى المحرك مثل الدق على المعدن، ويقال عندئذ أن المحرك «يسقف»، وهى عملية تؤدى إلى تقليل كفاءة المحرك بشكل ظاهر.

وللحكم على صلاحية الجازولين تجرى مقارنته بخليط من مركبين من الهدروكربونات، يعرف أحدهما باسم «أيزو أوكتان» وهو يعطى أقل دق فى المحركات، ويوصف بأن دقه يساوى الصفر، ومركب الهبتان العادى الذى يعطى أعلى دق فى المحركات.

ويحدد رقم الأوكتان للجازولين بخليط متغير التركيب من هذين المركبين، فإذا كان دقه يشبه خليطا به ٨٠٪ من الأيزو أوكتان، قيل أن رقمه الأوكتانى ٨٠، وإذا كان دقه يشبه خليطا به ٩٠٪ من الأيزو أوكتان قيل أن رقمه الأوكتانى ٩٠ وهكذا، كلما ارتفع الرقم الأوكتانى للجازولين كان دقه أقل

$$CH_3.(CH_2)_5.CH_3$$

هبتان عادى

$$(CH_3)_2CH.CH_2.C(CH_3)_3$$

أيزو أوكتان

وتتلخص عملية التكسير فى معاملة المقطرات الثقيلة تحت ضغط مرتفع وعند درجات حرارة عالية، ويتم فيها تكسير السلاسل الهدروكربونية الطويلة إلى سلاسل أخرى أقصر منها مشبعة أو غير مشبعة.

$$C_{16}H_{34} \longrightarrow C_7H_{16} + C_9H_{18}$$

مشبع — غير مشبع

وبجانب عملية التكسير السابقة تتحول الهدروكربونات مستقيمة السلسلة إلى سلاسل متفرعة أو إلى حلقات. كما تتكون فيها بعض الغازات المشبعة وغير المشبعة وبعض فحم الكوك.

وتعرف هذه الطريقة باسم التكسير الحرارى، ويمكن إجراء عملية التكسير فى وجود حافز مما يساعد على تقليل كل من الضغط ودرجة الحرارة التى يتم عندها التكسير، وعادة ما يتكون الحافز من السليكا والألومنيا التى تستعمل على هيئة مسحوق أو أقراص عالية المسامية لزيادة سطح الحافز وزيادة كفاءته، وتعرف هذه الطريقة باسم التكسير الحفزى.

وأهم نواتج عمليات التكسير هو الجازولين الذى يتميز برقمه الأوكتانى المرتفع، وبعض المركبات الحلقية الأروماتية والغازات غير المشبعة مثل الإثيلين وهى تستعمل فى صناعة البتروكيميائيات.

وهناك عدة أنواع لعملية التكسير الحرارى، يستعمل فى أحدها فرن يتكون من عديد من المواسير وتخلط فيه الهدروكربونات مع كمية صغيرة من البخار فوق الساخن لا تزيد كميته على ٠,٢ من وزن الشحنة، ويساعد ذلك على التبخر الكامل للهدروكربونات وعلى تخفيض الضغط، ويزيد من كمية الأوليفينات المتكونة. يضاف إلى ذلك أن بخار الماء يساعد على نظافة جدران الأنابيب من الكربون المترسب عليها لأنه يتفاعل معه مكونا أول أكسيد الكربون والهدروجين.

وهناك طريقة أخرى للتكسير الحرارى يستخدم فيها فرن ذو كرات. وتصنع هذه الكرات من السيراميك، وتسخن قبل التشغيل بالهواء الساخن ثم ترفع بواسطة الهواء المضغوط إلى برج التفاعل.

أما النوع الثالث فيتكون فيه الفرن من جزأين كل منهما مبطن من الداخل بالطوب الحرارى، وتتم عمليتا التكسير وتوليد الحرارة فيهما بالتبادل.

ويفضل استخدام الفرن ذى الكرات لأنه يتحمل درجات حرارة أعلى من فرن الأنابيب، بالإضافة إلى أنه يعمل تحت ضغط منخفض نسبيا ولا يحتاج التكسير فيه إلى زمن طويل، ولا يحدث به انسداد أو تآكل كما فى حالة فرن الأنابيب.

اكتشفت هذه الطريقة بعد الحرب العالمية الثانية، واستخدمت فى إنتاج جازولين ذى رقم أوكتانى مرتفع، ويستخدم فى هذه الطريقة مقطر النافثا الذى تقع درجة غليانه بين الجازولين وبين الكيروسين، والذى يتركب من هدروكربونات تزيد فى سلاسلها ذرات الكربون قليلا عن سلاسل الجازولين.

ولا يتضمن التفاعل فى هذه الحالة تكسير هذه السلاسل ولكنه يتعلق فقط بتعديل تركيبها، ويتم ذلك عادة فى وجود عامل مساعد مثل البلاتين؛ ولهذا تعرف هذه الطريقة باسم الإصلاح البلاتينى «Platforming»، وهى لا تحتاج إلى ضغط عال ولا درجة حرارة مرتفعة كما فى عمليات التكسير.

وينتج فى هذه العملية بعض السلاسل الهدروكربونية المشبعة القريبة فى تركيبها من الجازولين ولكنها تتكون من جزيئات متفرعة لا تحدث دقا فى محركات آلات الاحتراق الداخلى. كذلك قد تفقد بعض جزيئات هذه الهدروكربونات بعض ذرات الهدروجين وتتحول إلى مركبات غير مشبعة، وبذلك لا يحدث تكسير لسلاسل الكربون فى هذه العملية، بل يتعدل تركيبها فقط، ولذلك سميت بطريقة الإصلاح.

كذلك تؤدى هذه الطريقة إلى تحويل بعض مركبات الهكسان العادى إلى نفثينات حلقية ثم إلى مركبات أروماتية، وذلك فى وجود البلاتين المرسب على الألومينا، ومن أمثلة ذلك تحول الهبتان العادى الموجود بالنافثا إلى مثيل الهكسان، وهو هدروكربون متفرع السلسلة، ثم يتحول هذا المركب بعد ذلك إلى مثيل الهكسان الحلقى، ثم يفقد بعض ذرات الهدروجين متحولا إلى المركب الأروماتى الطولوين.

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$$

هبتان عادى　　　　　　　　مثيل هكسان

→ CH_2, CH_2, $C(H)$—CH_3, CH_2, CH_2, CH_2 (ring) → $C_6H_5CH_3$

مثيل الهكسان الحلقى　　　　　　طولوين

وهكذا نجد أن عملية الإصلاح تعطى جازولين ذا رقم أوكتانى مرتفع كما تعطى بعض الأوليفينات وبعض المركبات الأروماتية التى تستخدم فى صناعة البتروكيميائيات.

وحدات التحلية أو تنقية المقطرات

تحتوى المقطرات الناتجة من عمليات التقطير على بعض الشوائب أهمها مركبات الكبريت، والمركبات غير المشبعة وبعض المواد الأروماتية.

تنقية المقطرات الخفيفة والمتوسطة :

إزالة مركبات الكبريت :

أهم مركبات الكبريت التى قد توجد فى مقطرات البترول هى غاز كلوريد الهدروجين وبعض مركبات الثيوفينول المعروفة باسم المركبتان أو بعض مشتقات الثيوفين.

ولا يمكن استخدام المقطرات، مثل الجازولين، فى آلات الاحتراق الداخلى إلا بعد إزالة ما بها من مركبات الكبريت؛ وذلك لأن هذه المركبات عندما تحترق فى أسطوانات المحرك تتحول إلى حمض الكبريتيك الذى يسبب تآكل الشنابر وسطح الأسطوانات ويؤدى إلى تلف المحرك.

وتزال مركبات الكبريت عادة بغسل المقطرات ببعض المواد القلوية، مثل هدروكسيد الصوديوم، أو بلمتيت الصوديوم، أو بمعاملتها بكلوريد النحاس. وعند استخدام كلوريد النحاس فى إزالة مركبات الكبريت وهى تعرف باسم التحلية «Sweetening»، يجب التخلص من كل آثار النحاس، لأنه يعد حافزا لأكسدة الهدروكربونات.

وتستعمل هذه الطريقة لإزالة مركبات الكبريت من الجازولين والكيروسين والسولار.

إزالة المركبات الأروماتية وغير المشبعة :

يؤدى وجود المركبات غير المشبعة والمركبات الأروماتية فى المقطرات المستخدمة كوقود، إلى تكوين مواد صمغية لزجة قد تؤدى إلى سد مسالك «كربوراتير» المحرك، كما أنها تسبب احتراق الوقود بلهب مدخن وتؤدى إلى عدم احتراقه احتراقا كاملا.

وتزال هذه الشوائب برج مثل هذه المقطرات، مثل الكيروسين، مع حمض الكبريتيك المركز فى أبراج خاصة بواسطة الهواء المضغوط، حيث يمتص الحمض هذه المركبات الأروماتية وغير المشبعة.

ويصعب فصل هذه المركبات بعد ذلك من طبقة الحمض، رغم أهميتها الكبرى فى صناعة البتروكيميائيات، ولذلك استخدمت طريقة أخرى تعرف باسم طريقة «إديليانو» «Edeleanu» نسبة إلى مبتكرها الكيميائى الرومانى الذى ابتكرها عام ١٩٠٧.

ويستخدم فى هذه الطريقة الأخيرة غاز ثانى أكسيد الكبريت بعد إسالته لامتصاص كل من المواد الأروماتية والمركبات غير المشبعة، ثم يترك الغاز المسال ليتبخر بعد ذلك ويعاد استخدامه بعد إسالته مرة أخرى، على حين يترك وراءه المركبات التى سبق له أن امتصها، وبذلك لا تسبب هذه الطريقة فقدان هذه المواد الهامة التى تستعمل فى صناعة البتروكيميائيات.

تنقية زيوت التشحيم والشموع :

يتكون الجزء المتبقى من عملية التقطير تحت الضغط المخلخل من زيوت على درجة عالية من اللزوجة، هى زيوت التشحيم، ولا تصلح هذه الزيوت للاستخدام فى عمليات التشحيم إلا بعد إزالة ما بها من مواد أروماتية لأنها سريعة التأكسد وخاصة عند درجات الحرارة العالية، وكذلك إزالة المواد الأسفلتية التى تكون رواسب وتجعل زيوت التشحيم لا تصلح للخدمة الشاقة.

كذلك يجب إزالة شمع البرافين من هذه الزيوت للحصول على زيت ذى نقطة انسكاب منخفضة، أى يظل سائلا لزجا عند درجات الحرارة المنخفضة.

وعادة ما تزال المواد الأسفلتية باستخلاص زيت التشحيم بالبروبان المسال، وذلك بإمرار تيار البروبان فى اتجاه معاكس لتيار الزيت، ثم يفصل البروبان بعد ذلك ويبخر لإعادة استخدامه.

أما المواد الأروماتية فيتم استخلاصها من زيت التشحيم بواسطة الفرفورال، وهى عملية تساعد كذلك على التخلص من المركبات الحلقية الأخرى من نوع النفثينات. ويعاد تقطير الفرفورال لاستخدامه مرة أخرى وتستخدم المواد الأروماتية التى تم فصلها فى صناعة البتروكيميائيات.

ويتم التخلص من الشموع بواسطة البروبان المسال، الذى يساعد كذلك على تبريد الزيوت وفصل ما بها من شمع على هيئة كعكة جامدة تفصل بواسطة مرشحات خاصة.

وعادة ما يعامل زيت التشحيم الناتج بالطفل لتحسين لونه وصفاته وإزالة المواد ذات الرائحة منه، وقد تضاف إليه بعد ذلك إضافات خاصة لجعله زيتا عالى المواصفات.

أما الشمع الناتج من الخطوة الأخيرة، فيعاد تقطيره تحت ضغط مخلخل، ويفصل إلى قطفتين؛ تضاف القطفة الأولى منه إلى الزيوت الثقيلة الداخلة فى عمليات التكسير، أما القطفة الثانية التى تغلى عند دجات حرارة أعلى من القطفة الأولى، فتتم تجزئتها إلى ثلاث قطفات متتالية، تتكون الأولى منها من شمع ذى درجة انصهار منخفضة، والثانية من شمع ذى درجة انصهار متوسطة، أما الثالثة فتتكون من شمع عالى الانصهار.

وعادة ما يعامل الشمع بالطفل أو بحمض التريك لتحسين صفاته وإزالة ما قد يكون به من مواد ملونة.

تفحيم المازوت والزيوت الثقيلة :

فى بعض الأحيان قد لا يعطى البترول الخام عند تقطيره إلا نسبا صغيرة من المقطرات التى تصلح للاستخدام كوقود، على حين يتكون أغلبه من مازوت أو زيوت ثقيلة.

وعادة ما تتم إعادة تسخين هذه الزيوت الثقيلة فيما يعرف باسم عملية التفحيم؛ لأن الناتج النهائى فى هذه العملية هو فحم الكوك.

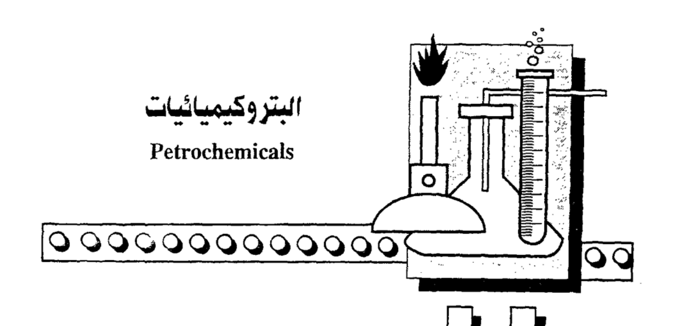
وتتم هذه العملية عادة فى وحدة مجمعة يتم فيها التقطير أولا تحت الضغط الجوى المعتاد لفصل الغازات الهدروكربونية، والجازولين والكيروسين، ثم يدفع المتبقى من عملية التقطير، وهو يعرف باسم المازوت الثقيل، وهو ساخن عند درجة ٧٠٠ سلزيوس إلى برج تقطير تحت ضغط مخلخل وتجمع منه القطفات التالية :

١ ـ قطفة السولار ودرجة غليانها العليا ٣٦٠ سلزيوس.

٢ ـ قطفة زيت الديزل.

٣ ـ البتيومين وهو المادة التى تتخلف من عملية التقطير.

ويدفع البتيومين وهو ساخن إلى جهاز التفحيم، وتفصل منه بعض الأبخرة التى تعاد تجزئتها، وما يتبقى منه هو فحم الكوك الذى يستخدم فى صناعة الحديد والألومنيوم، وصناعة الأقطاب الكهربائية، كما يستخدم فى صناعة البتروكيميائيات وخاصة فى إنتاج الأسيتلين.



البتروكيميائيات

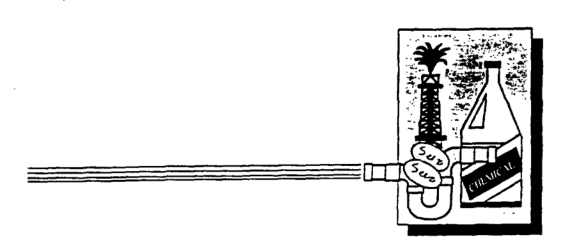
Petrochemicals

كيميائيات من غازات البترول

كيـمـيـائيات من النـافـثـا

ومــن فـــحــم الـكـوك

كيميائيـات من الغاز الطبيعى



كان البترول إلى وقت قريب يستخدم فقط فى إنتاج بعض المقطرات التى تصلح وقودا مثل : الجازولين والكيروسين والسولار وزيت الديزل، وذلك بمعاملته بطرق فيزيائية مثل التقطير تحت الضغط الجوى المعتاد أو تقطيره تحت الضغط المخلخل، ثم بدأت بعد ذلك معاملة هذه المقطرات بطرق أخرى لتحسين خواصها، مثل طرق التكسير الحرارى، والتكسير الحفزى، وعمليات الإصلاح. وأمكن بهذه الطرق الحصول على مواد أخرى جديدة مثل الغازات المشبعة وغير المشبعة وبعض المواد الأروماتية مثل البنزين والطولوين والزايلين وغيرها.

وقد استخدمت هذه المواد فيما بعد فى تحضير كثير من المواد العضوية والمذيبات، وعديد من المنتجات التى نستخدمها كل يوم مثل بعض الأصباغ واللدائن والأدوية والألياف الصناعية، والمطاط، والمنظفات الصناعية وغيرها، وأصبحت كلمة البتروكيميائيات تعنى اليوم المواد الكيميائية والمنتجات المصنعة من البترول.

وقد دخلت كلمة البتروكيميائيات إلى قاموس الصناعات الكيميائية عام ١٩١٦ عندما تمكن كيميائى يدعى «كارلتون إيليس» «Carleton Ellis» فى أثناء الحرب العالمية الأولى من تحضير الكحول الأيزوبيلى من غاز البروبيلين.

وفى عام ١٩٢٠ قامت شركة «ستاندارد أويل» بنيوجيرسى بالولايات المتحدة بشراء تفاصيل هذه الطريقة، وأسست مصنعا لهذا الغرض، وتعد هذه الخطوة أولى الخطوات فى سلسلة تصنيع الكيماويات من أصول بترولية.

كذلك بدأت شركة «كاربايد آند كاربون كيميكالز» فى نفس العام فى إنتاج بعض المواد الكيميائية من الغازات غير المشبعة الناتجة من البترول، وتمكنت هذه

الشركة من صنع مركبين من غاز الإثيلين، وخمسة مركبات من غاز البروبيلين، زادت فيما بعد إلى نحو ٤١ مركبا من الإثيلين، ونحو ٢٧ مركبا من البروبيلين، قبل الحرب العالمية الثانية فى عام ١٩٣٩، مما يبين النمو المتزايد فى صناعة البتروكيميائيات.

وقد كانت هناك بعض الاكتشافات المبكرة فى هذا المجال تمت على يد بعض العلماء الألمان، ومثال ذلك اكتشاف «هابر وبوش» «Haber and bosch» عام ١٩١٣، وكانا يعملان بشركة «باسف» «BASF»، طريقة لتحضير النشادر من نتروجين الجو ومن غاز الهدروجين الذى أمكن بعد ذلك إنتاجه بالأكسدة الجزئية لغاز الميثان، وكذلك اكتشاف «بوش» فى نفس العام، أن ثانى أكسيد الكربون يتفاعل مع الهدروجين ليعطى بخار الماء وأول أكسيد الكربون.

كذلك كان اكتشاف الكيميائى الألمانى «ميتاش» «Mittasch» عام ١٩١٥، أن غازّ التخليق، وهو خليط من أول أكسيد الكربون والهدروجين يعطى الكحول الميثيلى، واحدا من أهم الاكتشافات فى هذا المجال، وساعد ذلك كلا من «فرانز فيشر» و«هانز تروبش» «Franz Fischer & Hans Tropsch» على تحويل غاز الماء، الذى أطلق عليه فيما بعد اسم غاز التخليق، إلى عديد من المركبات الهدروكربونية ساعدت ألمانيا فى حربها حتى عام ١٩٤٠.

وقد نجحت هذه الطريقة فى إنتاج وقود لمحرك السيارات أطلق عليه اسم «سنتول» «Synthol»، وهو اسم مختصر لوصف خليط من عدة هدروكربونات مع بعض الكحولات والكيتونات وغيرها.

كذلك اكتشف الألمانى «أوتو رولن» «Otto Roelen»، عام ١٩٣٤ تفاعلا عرف باسم «تفاعل أوكسو» ثم عرف فيما بعد باسم «تفاعل إدخال مجموعة الفورميل» «Hydroformylation» وفيه يتفاعل غاز الإثيلين مع كل من الهدروجين وأول أكسيد الكربون فى وجود حافز من كربونيل الكوبلت ليعطى ألدهيدات يمكن تحويلها إلى كحولات أو إلى أحماض دهنية.

وقد ساعد أيضا اكتشاف كل من «ريب» «Reppe»، و«كوخ» «Koch» عام ١٩٣٩، وهو أن بعض المركبات الأوليفينية تتفاعل مع الكحولات ومع غاز أول أكسيد الكربون لتعطى أحماضا عضوية، وعرف هذا التفاعل باسم «إدخال مجموعة الكربونيل» «Carbonylation».

وقد تمكنت ألمانيا فى أثناء الحرب العالمية الثانية وقبلها بقليل من تحضير نحو ٢٠٠,٠٠٠ طن من وقود المحركات، ونحو ١٠٠,٠٠٠ طن من زيت الديزل، ونحو ٢٠٠,٠٠ طن من زيوت التشحيم، ونحو ٢٠٠٠ طن من الكحولات، و ٥٠,٠٠ طن من المنظفات الصناعية، و ٤٠,٠٠٠ طن من الأحماض الدهنية، و ٣٠,٠٠٠ طن من الشمع.

وقد تم تحضير هذه المواد الكيميائية من غاز الماء الناتج من تفاعل الفحم الساخن مع بخار الماء، وهو نفس غاز التخليق الذى يحصل عليه اليوم من الأكسدة غير التامة للميثان من الغاز الطبيعى أو البترول، ولهذا فهى تدخل أيضا ضمن البتروكيميائيات فى وقتنا الحالى.

وهكذا نجد أن صناعة البتروكيميائيات تعتمد على عدد محدود من المواد الوسيطة التى تنتج من البترول والغاز الطبيعى، وكذلك من الفحم، ولكن البترول يساهم حاليا بنسبة ٦٠٪ من هذه المواد ممثلة فى بعض الغازات البسيطة مثل الإثيلين والبروبيلين وبعض المواد الأروماتية، كما يساهم الغاز الطبيعى بنسبة تصل إلى نحو ٣٠٪ من هذه المواد، على حين لا يسهم الفحم فيها إلا بنسبة بسيطة لا تزيد على ١٠٪ على أكثر تقدير.

وجدير بالذكر أن اكتشاف تحويل الهدروكربونات إلى مركبات أكسجينية قد حدث مصادفة عندما قامت إحدى الشركات الأمريكية بمحاولة أكسدة غاز الميثان وبعض الهدروكربونات الأخرى بواسطة أكسجين الهواء فى وجود عامل مساعد من فوسفات الألومنيوم وأكاسيد بعض الفلزات، وذلك تحت ضغط ٢٠٠ رطل على البوصة المربعة، وعند درجة حرارة نحو ٤٠٠ سلزيوس.

ولم يسر تفاعل الأكسدة فى الاتجاه المتوقع، وهو تحول الهدروكربونات إلى غاز ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء، بل سار فى اتجاه آخر تضمن الأكسدة الجزئية لهذه الهدروكربونات، وأدى إلى تكوين عدة مركبات عضوية تحتوى على الأكسجين مثل الكحول الميثيلى والفورمالدهيد والأسيتالدهايد والأسيتون، وكحولات أخرى مثل الكحول الأيزوبروبيلى والكحول البيوتيلى الثانوى وقليل من مثيل إيثيل كيتون.

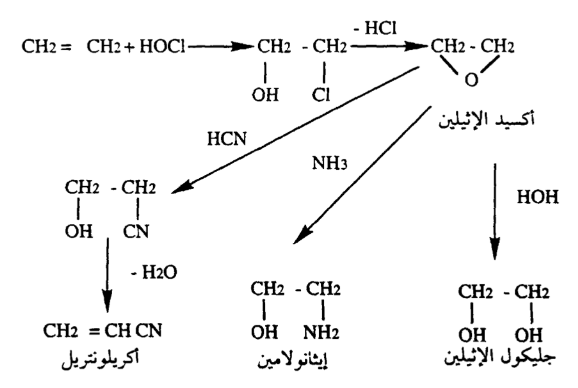
ويعتبر هذا التفاعل أولى الخطوات التى قامت على أكتافها صناعة البتروكيميائيات، ثم تلا ذلك اكتشاف طرق أخرى لتحويل المركبات غير المشبعة من الإثيلين والبروبيلين والبيوتيلين وغيرهما إلى عديد من المركبات العضوية الهامة.

كيميائيات من الإثيلين:

ينتج غاز الإثيلين من وحدات التكسير الحرارى أو التكسير الحفزى فى أثناء إنتاج أنواع محسنة من الجازولين، كما ينتج جزء آخر منه فى أثناء عمليات إصلاح النافثا التى سبق ذكرها.

ويتكون جزء كبير من غاز الإثيلين عند تكسير غاز البيوتان فى فرن التكسير ذى الكرات، عند درجة حرارة نحو ٨٨٠ سلزيوس وتحت ضغط مناسب، ويتحول فى هذه العملية نحو ٤٨٪ من البيوتان إلى إثيلين، كما يتحول نحو ١٢,٦٪ منه إلى غاز البروبيلين ونحو ١,٢٪ منه إلى غاز الأسيتلين.

ويعتبر اكتشاف طريقة لتحويل الإثيلين إلى أكسيد الإثيلين إحدى الخطوات الهامة التى ساعدت على استخدام الإثيلين فى تحضير كثير من المركبات الهامة. وهو يحضر من الإثيلين بتفاعله مع حمض الهيبوكلوروز ثم ينزع منه جزىء من غاز كلوريد الهيدروجين.



ويستعمل الأكريلونتريل فى صناعة لدائن البولى أكريلونتريل كما يستعمل فى صناعة المطاط ويستعمل جليكول الإثيلين فى صناعة بعض أنواع الطلاء، كما يستعمل فى صناعة بعض الألياف الصناعية، ويضاف إلى ماء التبريد فى محركات السيارات لمنع تجمد الماء فى البلاد الباردة.

كذلك يستعمل الإيثانولامين فى كثير من الأغراض، فهو يستخدم فى صناعة المنظفات الصناعية، وفى صناعة المبيدات، وفى إزالة الغازات أو المواد الحمضية من بعض مقطرات البترول ومن غيرها من المنتجات.

كذلك استخدم الإثيلين فى صناعة الكحول الإثيلى، وكانت الطريقة المستخدمة قديما تتلخص فى امتصاص الإثيلين فى حمض الكبريتيك ثم تكسير الإستر الناتج بالبخار، ثم استحدثت طريقة أخرى يتفاعل فيها غاز الإثيلين مع بخار الماء مباشرة عند إمرار خليطهما تحت ضغط مرتفع على عامل مساعد مثل حمض الفوسفوريك على حامل من السليكا، وهى طريقة اقتصادية ساعدت على مجابهة الحاجة المتزايدة للكحول.

$$CH_2 = CH_2 + HOH \longrightarrow CH_3 - CH_2OH$$

كحول إثيلى

ويستخدم الإثيلين حاليا لإنتاج كثير من المواد الكيميائية مثل الإثير والكلوروفورم وكلوريد الفاينيل والستايرين، وهذه المواد الأخيرة تستخدم فى صناعة كثير من أنواع اللدائن، مثل بولى كلوريد الفاينيل وبولى إسيتات الفاينيل، والبولى ستايرين، ويدخل بعضها فى صناعة المطاط الصناعى والبويات والمواد اللاصقة وإثيل السليولوز وفى غير ذلك من الصناعات.

وقد اكتشفت عام ١٩٣٣ طريقة لتحويل الإثيلين إلى بولى إثيلين وهى إحدى اللدائن الهامة المستخدمة فى كثير من الأغراض.

كيميائيات من البروبيلين:

ينتج غاز البروبيلين من عمليات تكسير المقطرات الثقيلة للبترول، وكان أول استخدام له فى تصنيع الكيميائيات عام ١٩٢٠ بطريقة «كارلتون إيليس» التى سبق

ذكرها، ويمرر فيها الغاز فى حمض الكبريتيك، ثم يحلل الإستر الناتج بالبخار معطيا الكحول الأيزوبيلى.

$$CH_3-CH=CH_2 + HOSO_2OH \longrightarrow (CH_3)_2CH.OSO_2OH \xrightarrow{HOH} (CH_3)_2CH.OH + H_2SO_4$$

بروبيلين

كحول أيزوبروبيلى

وهذه الطريقة قليلة التكاليف وقد ساعدت على استخدام الكحول الأيزوبروبيلى فى كثير من الأغراض، فهو يستخدم كمذيب فى صناعة البويات وفى صناعة اللاكيهات والورنيشات، وفى بعض مواد التنظيف، ويدخل كذلك فى صناعة سائل الفرامل، وفى الزيوت المستخدمة فى قطع الفلزات والسبائك، كذلك يستخدم الكحول الأيزوبروبيلى مع بعض الإضافات فى تحضير بعض زيوت التشحيم وفى تحضير بعض مواد التطهير.

ويستعمل الكحول الأيزوبروبيلى أيضا فى تحضير بعض المواد المنكهة من البرتقال والليمون وغيرها من الثمار، وهى مواد تدخل كذلك فى صناعة العطور.

ويستخدم الكحول الأيزوبروبيلى كذلك فى صناعة الأسيتون الذى ينتج عند أكسدته بالهواء فى وجود عامل مساعد، وقد ابتكرت طريقة لصناعة الأسيتون فى ألمانيا عام ١٩٤٤، ويستخدم فيها البروبيلين كذلك وهى تبدأ بتفاعل البنزين مع البروبلين فى وجود عامل مساعد من حمض الفوسفوريك على حامل من الكيسلجور، وينتج فى هذا التفاعل مركب الكيومين الذى يؤكسد بعد ذلك بالهواء الجوى معطيا الهدروبروكسيد الذى يتحلل بواسطة حمض الكبريتيك إلى الأسيتون والفينول.

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH.CH_3 \longrightarrow C_6H_5\text{-}CH(CH_3).CH_3 \xrightarrow{O_2} \text{هدروبروكسيد}$$

كيومين

$$\xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3)_2CO + C_6H_5OH$$

أسيتون فينول

والأسيتون مذيب هام ويدخل فى صناعة بعض المذيبات الأخرى مثل كحول ثنائى الأسيتون، ومثيل أيزوبيوتيل كيتون وهى تستخدم فى صنع أنواع خاصة من الطلاءات، كما أن كحول ثنائى الأسيتون يختلط جيدا بزيت بذرة الخروع ولذلك يستعمل فى تحضير زيوت الفرامل.

$$CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$$

مثيل أيزوبيوتيل كيتون

$$(CH_3)_2C(OH)\text{-}CH_2CO\,CH_3$$

كحول ثنائى الأسيتون

Diacetone Alcohol

كذلك استخدم البروبيلين فى تحضير مركب أكسيد البروبيلين الذى يستعمل فى صنع بعض مبيدات الحشرات كما يستخدم مذيبا لبعض مركبات السليولوز، كما يحول إلى جليكول البروبيلين الذى يستخدم مذيبا للزيوت والشموع كما يستخدم فى صناعة الأصباغ وغيرها.

$$CH_2{=}CH\text{-}CH_3 \xrightarrow{HOCl} CH_2Cl\text{-}CHOH\text{-}CH_3 \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{أكسيد البروبيلين}}{CH_2\text{-}O\text{-}CH(CH_3)} \xrightarrow{HOH} \underset{\text{جليكول البروبيلين}}{CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_3}$$

أكسيد البروبيلين جليكول البروبيلين

كذلك يستخدم البروبيلين فى تحضير الجليسرين بتفاعله مع غاز الكلور فى درجة حرارة عالية، ثم إضافة حمض الهيبوكلوروز إلى الرباط الثنائى وتحليل الناتج بالماء.

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow[\Delta]{Cl_2} \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \xrightarrow{HOCl} \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \xrightarrow{HOH} \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

جليسرين

والجليسرين مركب هام يستخدم فى صناعات متعددة كما فى صناعة بعض المفرقعات مثل النتروجليسرين، وفى صنع أنواع خاصة من الصابون، وفى صناعة بعض الألياف الصناعية، وفى صنع بعض أنواع الزيوت المخلقة، كما يستخدم فى الطب.

وقد استخدم البروبيلين حديثا فى صنع لدائن البولى بروبيلين بطريق البلمرة، وهى لدائن تتصف بمتانتها وبمقاومتها للأحماض والعوامل الجوية وتستخدم فى صنع كثير من الأدوات.

كيميائيات من البيوتان والبيوتيلين:

استحدثت بعض الطرق الكيميائية قبل الحرب العالمية الثانية مباشرة لتحويل بعض نواتج تقطير البترول التى تحتوى جزيئاتها على عدد قليل من ذرات الكربون إلى جزيئات أكبر منها تصلح للإضافة إلى الجازولين لتحسين رقمه الأوكتانى.

وقد تناولت هذه الطرق تحويل غاز البيوتان الذى يتركب جزيئه من أربع ذرات من الكربون إلى مركب الأيزوأوكتان الذى لا يعطى دقا تقريبا فى محركات السيارات، ثم استخدمت هذه الطرق بعد ذلك فى صناعة البتروكيمائيات.

ويفصل غاز البيوتان من المقطرات الخفيفة للبترول، وبجانب استخدامه وقودا فى المنازل بعد تعبئته فى أسطوانات، فإنه يعتبر اليوم واحدا من المواد الأساسية فى تحضير الكيميائيات من البترول.

ويحول البيوتان فى إحدى هذه الطرق إلى مركب غير مشبع هو البيوتيلين، وذلك باستخدام حافز من أكسيد الكروم وأكسيد الألومونيوم وهى عملية تعرف باسم «إزالة الهدروچين» «Dehydrogenation».

وقد استخدم البيوتيلين فى إنتاج كثير من المواد الكيميائية،ومن أمثلة ذلك تحويله أولا إلى أكسيد البيوتيلين بواسطة حمض الهيبوكلوروز، كما فى حالة الإثيلين والبروبيلين، ثم معاملة هذا الأكسيد بكواشف مختلفة، فهو يعطى مركب البيوتانولامين عند معاملته بالنشادر، كما يعطى الكحول البيوتيلى الثانوى عند معاملته بالماء، وهى مواد تدخل فى صناعة كثير من المنتجات. ويمكن بعد ذلك أكسدة الكحول البيوتيلى الثانوى إلى كيتون يعرف باسم مثيل إثيل كيتون، وهو مذيب هام لكثير من الراتينجات والورنيشات، كما يستخدم فى استخلاص الشموع من المقطرات العالية للبترول.

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_3 \longrightarrow CH_3.CH=CH.CH_3 \longrightarrow$$

بيوتان   بيوتيلين

$$\underset{\text{(O bridging the two CH)}}{CH_3.CH-CH.CH_3} \xrightarrow{HOH} CH_3.\underset{|\atop OH}{CH}.CH_2.CH_3$$

أكسيد البيوتيلين   الكحول البيوتيلى الثانوى

$$\downarrow NH_3 \qquad\qquad \downarrow O$$

$$CH_3.\underset{|\atop OH}{CH}-\underset{|\atop NH_2}{CH}.CH_3 \qquad CH_3.\underset{\|\atop O}{C}-CH_2.CH_3$$

بيوتانولامين   مثيل إثيل كيتون

ويمكن تحويل البيوتان مستقيم السلسلة إلى الأيزوبيوتان عند معاملته بالضغط والحرارة فى وجود حافز من كلوريد الألومنيوم اللامائى المرسب على الألومينا، ويعرف هذا التفاعل بتفاعل «الأسمرة» «Isomerization»، ثم ينزع بعض الهدروچين من جزىء الأيزوبيوتان ليتحول إلى مركب غير مشبع هو «الأيزوبيوتيلين».

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2CH.CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C=CH_2$$

أيزوبيوتان   أيزوبيوتيلين

وقد استخدم هذا التفاعل فى تحضير مركب الأيزوأوكتان، وذلك بإضافة الأيزوبيوتان إلى جزىء الأيزوبيوتيلين فى وجود حمض الكبريتيك، وهو تفاعل يعرف باسم «الألكلة» «Alkylation».

$$(CH_3)_2CH.CH_2(H) + (CH_3)_2C=CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2CH\ CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$$

أيزوبيوتان   أيزوبيوتيلين   أيزوأوكتان

كذلك يمكن إضافة جزيئات الأيزو بيوتيلين بعضها إلى بعض عن طريق الروابط الثنائية، وهو تفاعل يتم فى وجود حمض الكبريتيك، ويعرف باسم تفاعل «البلمرة» «Polymerization»، ويعطى هذا التفاعل عند إيقافه عند حد تكوين «الدايمر» «Dimer» [أى جزىء يتكون باتحاد جزيئين من الأيزوبيوتيلين معا] مركبا يعرف باسم الأيزوأوكتين الذى يمكن اختزاله إلى الأيزوأوكتان.

$$CH_3.C(=CH_2)(CH_3) + (H)CH_2.C(=CH_2).CH_3 \longrightarrow CH_3-C(CH_3)_2.CH_2.C(=CH_2).CH_3$$

أيزوأوكتين

$$\downarrow H_2$$

أيزوأوكتان

وباستمرار عملية بلمرة الأيزوبيوتيلين يتكون نوع من اللدائن يعرف باسم لدائن الأيزوبيوتيلين، وصيغتها الكيميائية:

$$\left[\begin{array}{cccc} CH_3 & & CH_3 & \\ | & & | & \\ -C- & CH_2 - & C- & CH_2 - \\ | & & | & \\ CH_3 & & CH_3 & \end{array} \right]_n$$

كذلك يحول البيوتيلين إلى البيوتادايين بواسطة تفاعل نزع الهدروچين، ويستخدم البيوتادايين الناتج فى صناعة المطاط الصناعى، كما يحول الأيزوبيوتيلين إلى مركب الأيزوبرين بتفاعله مع الفورمالدهيد فى وجود عامل مساعد عند ١٠٠ سلزيوس، ويتكون فى هذا التفاعل مركب وسيط هو «٤,٤ - ثنائى مثيل ميتا دابوكسان» الذى ينحل بعد ذلك إلى الأيزوبرين والفورمالدهيد الذى يعاد استخدامه، أما الأيزوبرين فيستعمل فى صناعة أنواع من المطاط.

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_3 - C - CH_3 \end{array} \xrightarrow{CH_2O} \begin{array}{c} CH_2 = C - CH = CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

أيزوبرين

$$CH_3.CH = CH.CH_3 \xrightarrow{-H_2} CH_2 = CH.CH = CH_2$$

بيوتادايين

إنتاج الكيميائيات من النافثا:

يستخدم مقطر النافثا الذى تقع درجة غليانه بين الجازولين والكيروسين فى تحضير عدد كبير من المواد العضوية الهامة فى الصناعة، وتتكون هذه المواد من النافثا المحتوية على نسبة كبيرة من النفثينات وبعض المواد الأروماتية، وهى تتحول عند معاملتها بطريقة الإصلاح فى وجود البلاتين إلى مواد أروماتية أساسية مثل البنزين والطولوين والزايلين. كذلك تتحول بعض السلاسل الهدروكربونية المتفرعة إلى مركبات حلقية أروماتية فى هذه العمليات.

ويستخدم البنزين كمادة أساسية فى كثير من الصناعات، فهو يعطى مركب الستايرين عند معاملته بالإثيلين فى وجود حافز، وبذلك يعتبر مادة أولية فى صناعة لدائن البولى ستايرين وبعض أنواع المطاط الصناعى.

كذلك يستخدم البنزين فى صنع أنواع من المبيدات مثل د. د، ت، ومركب ميثاكلور، كما يستخدم فى صنع بعض المنظفات الصناعية عن طريق تفاعل الأكلة مع بعض مقطرات الكيروسين مثل مادة سلفونات دوديسيل البنزين وفى صنع مواد هامة أخرى مثل الجامكسان والأنيلين والبنزيدين وأصباغ الآزو وغيرها.

$CH = CH_2$

ستايرين

H
C
CCl_3

د.د.ت

أما الطولوين فيستخدم فى صناعة بعض المواد شديدة الانفجار مثل ثلاثى نترو الطولوين [ت. ن. ت] [T. N. T]، كما يستخدم فى صنع بعض المواد الهامة مثل السكارين الذى تزيد حلاوته على حلاوة السكر بنحو ٢٠٠ مرة، وكذلك فى صنع مادة «كلورامين ـ ت» المستخدمة فى عمليات التطهير، وفى تحضير البنزالدهيد وحمض البنزويك ومركبات الطولويدين وبعض أصباغ الآزو وغيرها.

CH_3 / O_2N / NO_2 / NO_2 — CO / NH / SO_2 — CH_3 / SO_2N / Cl / Na

ثلاثى نتروطولوين   سكارين   كلورامين ـ ت

ويتكون الزايلين الناتج من النافثا من ثلاثة أيسومرات، هى أورثو ـ زايلين، وميتا ـ زايلين، وبارا ـ زايلين.

ويتكون أورثو ـ زايلين بعد أكسدته فى صنع أنهدريد الفثاليك الذى يدخل فى صناعة لدائن الألكيد وبعض الأصماغ والورنيشات، كما يستخدم فى صنع بعض الأدوية مثل بعض مركبات السلفا وغيرها.

CH_3 / CH_3 $\xrightarrow{O}$ COOH / COOH $\xrightarrow{-H_2O}$ CO / O / CO

أورثو زايلين   حمض الفثاليك   أنهدريد فثاليك

كذلك يستخدم ميتا ـ زايلين بعد أكسدته إلى حمض أيزوفثاليك، فى صنع أنواع من اللدائن واللاكيهات والدوكو.

CH_3 / CH_3 $\xrightarrow{O}$ COOH / COOH

ميتازايلين   حمض أيزوفثاليك

أما بارا ـ زيلين فهو يؤكسد كذلك إلى حـمض تريفثاليك الذى يستخدم بعد ذلك فى صنع بعض الألياف الصناعية مثل ألياف التريلين وغيرها.

ثلاثى مثيل بنزين   حمض تريفثاليك   بارا ـ زايلين

كذلك يفصل مـن عمليات إصلاح النافثـا بعض المركبات الأروماتيـة الهامة الأخرى، ومـنها مـركب ثلاثى مثـيل البنزين، الذى استـخدم فى تحـضيـر بعض الأحمـاض العضوية مـتعددة الهدروكـسيل المستـخدمة فى صنع أنواع خـاصة من الطلاء كما استخدم كمادة وسيطة فى صناعة بعض الأدوية والأصباغ.

وينتج أيضا من عمليـات إصلاح النافثا مواد استخـدمت فى صنع كحولات البوتانول [٤ ذرات من الكربون] والأوكتانول [ثمان ذرات من الكربون] وهى مواد هامة تستخدم فى تركيب أنواع متعددة من المذيبات.

كيميائيات من فحم الكوك:

يستخدم الكوك الناتج من تفحيم المازوت والبتيومين فى صناعة عدة كيميائيات، وهو يتميز عن فحم الكوك الناتج من التقطير الإتلافى للفحم فى أنه يحتوى على نسبة ضئيلة من المواد المعدنية.

ويمكن الحصول على غاز الأسيتلين من الكوك، وذلك بتحويله أولا إلى كربيد الكالسيوم بتسخينه مع الجير الحى (أكسيد الكالسيوم) فى فرن كهربائى.

$$Ca + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

كربيد كالسيوم

ويحتاج فرن كربيد الكالسيوم إلى نحو ٣٠٠٠ كيلو وات ساعة لكل طن من الكربيد وتصل درجة حرارة الفرن إلى أكثر من ٢٠٠٠ْ سلزيوس، ويتم الحصول على كربيد الكالسيوم عند هذه الدرجة على هيئة سائلة، ولذلك يصب عادة فى قوالب يمكن نقلها بسهولة.

ويستخدم كربيد الكالسيوم فى الصناعات الكيميائية لتوليد الأسيتلين بعيدا عن معامل التكرير، حيث إن الصناعات الكيميائية التى يستخدم فيها الأسيتلين الناتج من عمليات التكسير يجب أن تقام بجوار معامل التكرير المنتجة لهذا الغاز. يضاف إلى ذلك أن الكوك الناتج من عمليات تفحيم البترول لا يستخدم كوقود فقط، ولكن يستفاد منه بهذه الطريقة فى تكوين مركب ثمين مثل الأسيتلين.

وينتج الأسيتلين بتفاعل كربيد الكالسيوم مع الماء.

$$\begin{matrix} C \\ ||| \\ C \end{matrix} \rangle Ca + 2HOH \longrightarrow \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + Ca(OH)_2$$

ويعطى الطن الواحد من كربيد الكالسيوم نحو ثلث طن من الأسيتلين الخام، الذى يمكن تنقيته من الشوائب مثل النشادر والزرنيخ بغسله فى حمض الكبريتيك، ثم بمحلول هدروكسيد الصوديوم.

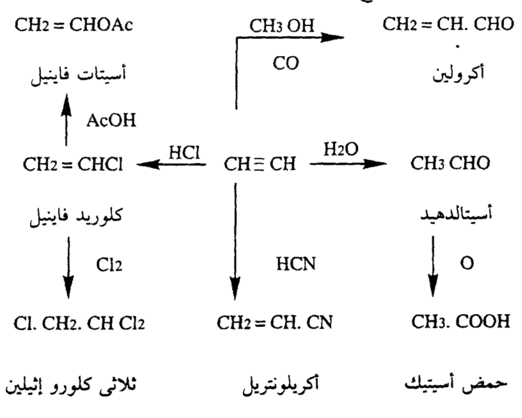
والأسيتلين الناتج من هذه العملية أقل تكلفة من غاز الأسيتلين الناتج من تكسير الهدروكربونات البترولية، بالإضافة إلى أنه عالى النقاوة، إذ تصل نقاوته

إلى نحو ٩٩,٥ ٪. يضاف إلى ذلك أن كربيد الكالسيوم يعتبر مصدرا لإحدى المواد المستخدمة فى إخصاب التربة الزراعية، وهى مادة سياميد الكالسيوم التى تنتج عند تسخينه مع النتروچين فى فرن كهربائى.

ويستخدم الأسيتلين كمادة بادئة فى تصنيع كثير من الكيميائيات مثل مركب الأكرولين الذى يتكون منه عند تفاعله مع كحول وأول أكسيد الكربون. كذلك يتفاعل الأسيتلين مع الماء فى وجود عامل مساعد ليعطى الأسيتالدهيد الذى يؤكسد إلى حمض الخليك.

ويمكن صنع بعض المذيبات الهالوچينية من الأسيتلين بتفاعله مع غاز الكلور، مثل «ثلاثى كلورو إثيلين»، كما يتفاعل مع غاز كلوريد الهدروچين ليعطى كلوريد الفاينيل ثم أسيتات الفاينيل، وتصنع منهما لدائن الفاينيل.

ويتكون كذلك مركب الأكريلونتريل عند تفاعل الأسيتلين مع سيانيد الهدروچين، ومركب الأكريلونتريل يتكون فى وجود عامل مساعد من كلوريد النحاسوز، وهو يستخدم فى صنع لدائن البولى أكريلونتريل وفى صنع بعض الألياف الصناعية وبعض أنواع المطاط الصناعى.



كيميائيات هامة من الأسيتلين

وهناك نواتج ثانوية هامة لهذه العملية، فيمكن صنع الكحول المثيلى من غاز أول أكسيد الكربون والهدروچين، وكذلك صنع الفورمالدهيد بأكسدة أبخرة الكحول المثيلى بالهواء فى وجود عامل مساعد من الفضة.

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3\,OH$$ كحول ميثيلى

$$CH_3\,OH + \frac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow H_2O + HC_2O$$ فورمالدهيد

ويلاحظ أن غاز الهدروچين يحصل عليه من البترول، ويمكن استخدام الفينول، وهو أيضا منتج بترولى، مع الفورمالدهيد لتصنيع لدائن الفينول فورمالدهيد.

كيميائيات من الغاز الطبيعي:

يوجد الغاز الطبيعي في بعض الأحيان مصاحبا لزيت البترول، كما قد يوجد أحيانا في مكامن خاصة في باطن الأرض.

ويتكون الغاز الطبيعي أساسا من غاز الميثان، وهو يستخدم حاليا وقودا وفي إدارة محطات توليد الكهرباء، وفي تسيير وسائل النقل والمواصلات، وكذلك في صناعة عديد من البتروكيميائيات.

ويمكن القول أن البترول قد حل محل الفحم كمصدر للطاقة ولكثير من الكيميائيات منذ نهاية القرن التاسع عشر، وأن الغاز الطبيعي قد بدأ يحل محل البترول في هذا المجال في نهاية القرن العشرين، وقد يصبح منافسا له تماما في خلال القرن الحادي والعشرين، وخاصة أن إحراق الغاز الطبيعي لا يسبب تلوثا للبيئة والهواء، لخلوه من الكبريت.

وقد بلغ الاستهلاك العالمي من البترول عام ١٩٨٨ نحو ٣٠٢٠ مليون طن، استخدم منه نحو ٢٥ ٪ في إدارة محطات توليد الكهرباء، ونحو ٧ ٪ فقط في صناعة الكيميائيات، على حين استخدم الباقي منه وقودا في المصانع وفي وسائل النقل وغيرها.

كذلك بلغ الاستهلاك العالمي من الغاز الطبيعي عام ١٩٨٨ نحو ١٧٠٠ مليون طن، وهو قدر يصل إلى نحو نصف استهلاك البترول في نفس العام، واستخدم منه نحو ٧ ٪ كذلك في صناعة الكيميائيات.

ويتضح من ذلك أن هناك تقاربا كبيرا بين كل من كمية البترول وكمية الغاز المستخدمتين في صناعة الكيميائيات، وهي تصل في الحالة الأولى إلى نحو ٢٠٠ مليون طن من البترول، وفي الحالة الثانية إلى نحو ١٢٠ مليون طن من الغاز.

وكانت أولى خطوات تحويل الغاز الطبيعي إلى كيميائيات عن طريق معاملته ببخار الماء عند درجة حرارة عالية وفي وجود حافز مثل فلز النيكل، فيتحول الميثان، وهو المكون الرئيسي للغاز الطبيعي، إلى خليط من غازي الهدروجين وأول أكسيد الكربون، وهو خليط عرف باسم «غاز التخليق» «Synthesis Gas».

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

غاز التخليق

ويحتاج تفاعل غاز الميثان مع بخار الماء إلى درجة حرارة عالية لأنه تفاعل ماص للحرارة، ولذلك يمرر خليط البخار والميثان فى أنبوبة لا يزيد قطرها على ١٠ سنتيمترات، وقد يصل طولها إلى نحو ١٥ مترا. ويحتوى الفرن الواحد على مئات من هذه الأنابيب المسخنة إلى نحو ٩٠٠° سلزيوس وتحت ضغط ٢٠ بار.

ويلاحظ أن هناك تفاعلا ثانويا آخر يحدث بين بخار الماء وبين أول أكسيد الكربون تحت هذه الظروف، ويؤدى هذا التفاعل إلى تكوين مزيد من غاز الهدروچين الذى يستخدم فى صناعات أخرى مثل صناعة النشادر من نتروچين الهواء.

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

وهكذا كانت أولى المواد الكيميائية التى صنعت من الغاز الطبيعى هى الكحول الميثيلى والنشادر.

كحول ميثيلى $$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

نشادر $$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

ويتم التفاعل بين غازى الهدروچين وأول أكسيد الكربون لتكوين الكحول المثيلى بطريقة سبق أن استخدمتها شركة الصناعات الكيميائية الإمبراطورية [ICI] عام ١٩٧١، وهى تتلخص فى إمرار خليط الغازين على عامل مساعد من النحاس عند ٢٥٠° سلزيوس وتحت ضغط ١٠٠ بار.

وقد أجريت بعض التحسينات على هذه الطريقة فى الولايات المتحدة الأمريكية، وذلك بإجراء التفاعل بين غازى الهدروچين وأول أكسيد الكربون فى وسط سائل يسهل فيه انتقال الحرارة بكفاءة عالية، واستخدم لذلك وسطا من زيت معدنى لا يختلط بالكحول المثيلى الناتج فى التفاعل، ويسهل بذلك فصله عن هذا الوسط. وقد أقيمت وحدة تجريبية تعمل بهذا الأسلوب عام ١٩٨٤ أنتجت نحو ثمانية أمتار مكعبة من الكحول المثيلى فى اليوم.

وقد أفادت طرق تحضير الكحول المثيلى من الغاز الطبيعى فى مقابلة الحاجة الماسة إلى إنتاج كميات كبيرة من هذا الكحول لإضافته إلى الجازولين بدلا من رابع إثيل الرصاص منعا لتلوث الجو.

وقد كان الكحول المثيلى يصنع قبل ذلك بطريقة التقطير الإتلافى للخشب، وهى طريقة لا تعطى إلا كميات صغيرة منه لا يمكن أن تكفى لإضافتها إلى الكميات الهائلة من الجازولين التى تستهلك كل يوم.

ويضاف الكحول المثيلى إلى الجازولين بنسبة تصل إلى نحو ٥ ٪ وتضاف معه بعض الكحولات الأخرى مثل الكحول البيوتيلى الثلاثى. كذلك يستخدم الكحول المثيلى فى صناعة الإثير المثيلى البيوتيلى، وهو يتكون بتفاعل الكحول المثيلى مع الأيزوبيوتيلين.

$$CH_3-\underset{\displaystyle}{\overset{\displaystyle CH_2}{\overset{\|}{C}}}-CH_3 + CH_3OH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ \quad\diagdown \\ \quad CH-CH_2.O.CH_3 \\ \quad\diagup \\ CH_3 \end{matrix}$$

الإثير الميثيلى البيوتيلى

وجدير بالذكر أن هذا الإثير يضاف كذلك للجازولين لتحسين خواصه وزيادة رقمه الأوكتانى، وقد بلغت كمية هذا الإثير التى تم إنتاجها عام ١٩٤٤ نحو ٢٠ مليونا من الأطنان مما يدل على مقدار الحاجة إلى إنتاج كميات كبيرة من الكحول المثيلى، ويدل كذلك على الأهمية القصوى لصناعة البتروكيميائيات.

كذلك تم تحضير حمض الخليك من الكحول المثيلى بتفاعله مع غاز أول أكسيد الكربون [تفاعل الكربنة] واستخدم فى هذا التفاعل حافز من فلز الكوبالت.

$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$$

وقد أجريت بعد ذلك عدة بحوث عام ١٩٨٠ لتحويل الميثان مباشرة إلى كحول وغيره من الهدروكربونات دون الحاجة إلى المرور بخطوة غاز التخليق.

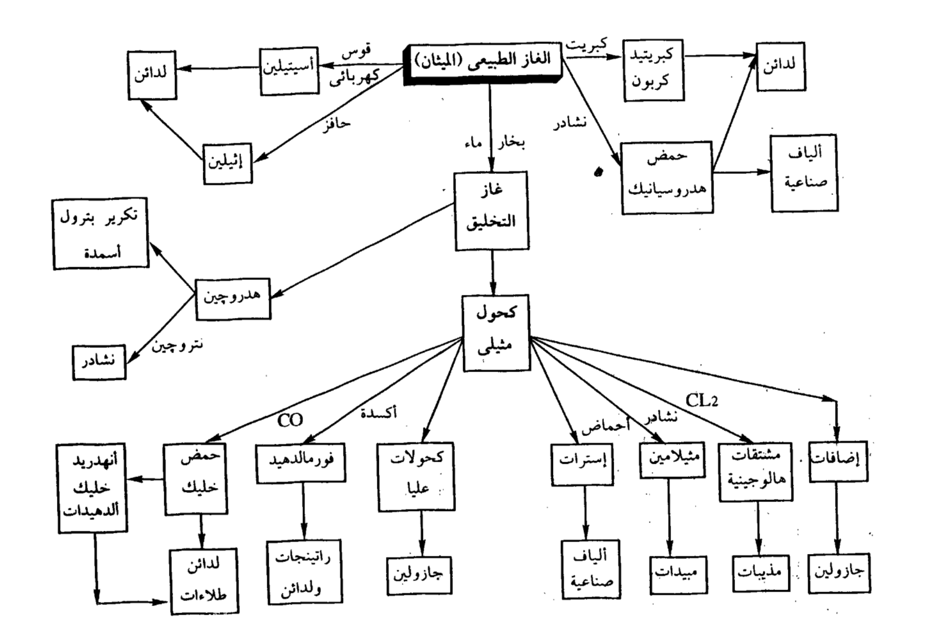
وقد اكتشف كيميائى بريطانى يدعى «تشات» «J. Chatt» عام ١٩٦٠، أن فلز الروثينيوم له القدرة على كسر الرباط الكيميائى بين الكربون والهدروجين فى جزىء الميثان، وذلك فى درجات حرارة متوسطة نسبيا مع تكوين بعض المجموعات التالية:

$$CH_4 + Ru \longrightarrow Ru-H,\ Ru-CH_3,\ Ru-CH_2$$

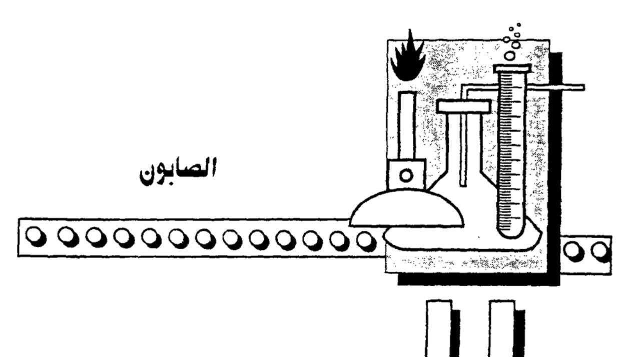
ثم تتفاعل هذه المجموعات بعد ذلك لتكوين بعض الأولفينات مثل الإثيلين كما أن بعضها يعطى الإيثان. كذلك تبين أن بعض الفلزات الأخرى مثل التيتانيوم، والزركونيوم، والهافنيوم لها نفس هذه القدرة.

وقد طبقت طريقة مماثلة عام ١٩٨٢ فى شركة يونيون كاربايد الأمريكية، ونجحت فى تحويل الميثان صناعيا إلى الإيثان والإثيلين مباشرة، مما يعد نجاحا كبيرا فى تحويل الغاز الطبيعى إلى مركبات كيميائية دون المرور بخطوة غاز التخليق.

كذلك تم تحويل الميثان إلى أسيتلين بإمراره فى قوس كهربائى مع الهواء. كما قامت شركة ديبون بإنتاج جليكول الإثيلين من الميثان عن طريق تحويله إلى غاز الإثيلين.



الغاز الطبيعي (الميثان)
كبريت
كبريتيد كربون
لدائن
نشادر
حمض هدروسيانيك
ألياف صناعية
قوس كهربائي
أسيتيلين
لدائن
حافز
إثيلين
بخار ماء
غاز التخليق
هدروچين
تكرير بترول أسمدة
نتروچين
نشادر
كحول مثيلي
CO
حمض خليك
أنهدريد خليك ألدهيدات
لدائن طلاءات
أكسدة
فورمالدهيد
راتينجات ولدائن
كحولات عليا
جازولين
أحماض
إسترات
ألياف صناعية
نشادر
مثيلامين
مبيدات
CL2
مشتقات هالوجينية
مذيبات
إضافات
جازولين



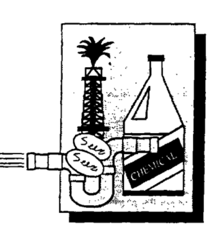
الصابون

تركيبه الكيميائى وأنواعه المختلفة

تحضيره من الزيوت والدهون

الفعل المنظف للصابون





لم يكن الصابون الذى نستعمله اليوم معروفا لدى القدماء، ولكن المعتقد أن بعض الحضارات القديمة مثل حضارة المصريين القدماء، والسومريين والحيثيين، كانوا يستخدمون بعض العصارات القلوية لبعض النباتات، أو الرماد القلوى المتبقى بعد حرقها، فى تنظيف أيديهم وأدواتهم.

ومن المعتقد أن الصابون لم يعرف إلا نحو عام ٦٠٠ قبل الميلاد، فقد كان الفينيقيون يحضرونه بتسخين دهن الماعز مع رماد بعض الأعشاب والأخشاب القلوية، والغنية بكربونات البوتاسيوم، فى وجود قدر صغير من الماء، وكانوا يتركون هذا الخليط ليبرد ويتحول إلى مادة تشبه الشمع فى ملمسها ولكنها تحدث بعض الرغوة عند رجها مع الماء، وتساعد على التنظيف مشابهة فى ذلك للصابون فى مظهره العام وفى خواصه.

وتشبه هذه العملية إلى حد كبير عملية التصبن التى نستخدمها اليوم فى تحضير الصابون وإن اختلفت معها قليلا فى بعض تفاصيلها.

ويبدو أن صناعة الصابون قد انتقلت بعد ذلك إلى بلاد الإغريق والرومان بواسطة البحارة الفينيقيين الذين كانوا يجوبون بسفنهم مياه البحر المتوسط، ثم انتشرت هذه الصناعة فيما بعد فى كثير من الأقطار الأخرى.

وقد ازدهرت صناعة الصابون فى القرن الحادى عشر فى ڤينيسيا، ولكن بعض الحكام فى ذلك الزمان كانوا يفرضون ضرائب مرتفعة على صناعة الصابون ولذلك لجأ كثير من الناس إلى صنع الصابون فى منازلهم.

وقد توقفت صناعة الصابون تقريبا في خلال العصور الوسطى في أوروبا لأن الكنيسة في ذلك الوقت كانت ترى أن تعرية جسم الإنسان عمل محرم ومناف للآداب، حتى ولو كان الإنسان وحده وكان هدفه الاستحمام

ولم يستمر هذا الوضع كثيرا، وخاصة عندما تقدمت معرفة الإنسان، واتضح له أن البكتريا هى السبب الرئيسى فى انتشار كثير من الأمراض، ولذلك عادت صناعة الصابون إلى الازدهار بسبب انتشار النظافة بين الناس.

وكان الصابون طوال هذه المدة يصنع بطريقة مشابهة للطريقة التى كان الفينيقيون يصنعونه بها، ثم تطورت هذه الصناعة فيما بعد، ويعتقد أن العرب هم أول من صنع الصابون الجامد الذى انتقلت صناعته بعد ذلك إلى أوربا.

وكان العرب يصنعون الصابون من زيت الزيتون، وقد وصف «داود الأنطاكى» طريقة لصناعة الصابون من زيت الزيتون والقالى والكلس، وكذلك ذكر «أبو بكر الرازى» طريقة لصناعة الجليسرين من زيت الزيتون

وكانت صناعة الصابون صناعة هامة فى بعض الأقطار العربية، وخاصة فى منطقة الشام، فى نابلس ودمشق وحلب، وكان يصدر منها إلى كثير من الأقطار الأخرى.

التركيب الكيميائى للصابون:

الصابون المعتاد عبارة عن ملح من أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم لبعض الأحماض العضوية ذات السلاسل الكربونية الطويلة.

وتوجد هذه الأحماض فى مجموعة من المواد التى يطلق عليها اسم «الليبيدات» «Lipids»، وهى المجموعة التى تنتمى إليها أغلب الزيوت والدهون المعروفة، ولذلك تعرف باسم الأحماض الدهنية، وهى توجد فى هذه الزيوت والدهون على هيئة إسترات مع الجلسرين

وجدير بالذكر أن تصنيف بعض هذه الليبيدات إلى زيوت أو دهون إنما بنى أساسا على الفرق فى حالتها الطبيعية، فالدهن هو ما كان جامدا عند ٢٠ سلزيوس، أما الزيت فهو ما بقى سائلاً عند هذه الدرجة

وتوجد هذه الأحماض الدهنية طويلة السلسلة كذلك فى الشموع الحيوانية والنباتية، فهى توجد مثلا فى شمع «Spermaceti» على هيئة إستر مع كحول «السيتايل» «Cetyl Alcohol»، وهو الشمع الذى يحصل عليه من رأس الحوت. ويتكون كحول السيتايل من ست عشرة ذرة من ذرات الكربون [$C_{16}H_{33}OH$]، على حين يتكون شمع عسل النحل من إسترات للأحماض الدهنية مع كحولات تحتوى جزيئاتها على نحو C_{24} - C_{34} من ذرات الكربون.

ويوجد بالدهون الطبيعية نحو خمسين حمضا دهنيا، بعضها مشبع وبعضها الآخر غير مشبع، وقد يحتوى الدهن الواحد على عشرة أحماض دهنية أو أكثر فى تركيبه.

ونظرا لأن الجليسرين كحول به ثلاث مجموعات هدروكسيل، فإن الجليسريد الناتج من اتحاده مع الأحماض الدهنية، وهو الدهن، قد يحتوى على ثلاثة أنواع مختلفة من الحمض، أو قد يتكون من ثلاثة جزيئات من حمض واحد.

$$\begin{array}{l} CH_2O.\ COR \\ | \\ CH\ O.\ COR_1 \\ | \\ CH_2O.\ COR_2 \end{array}$$

جليسريد مختلط

به ثلاث مجموعات حمض مختلفة

$$\begin{array}{l} CH_2O.\ COR \\ | \\ CH\ O.\ COR \\ | \\ CH_2O.\ COR \end{array}$$

جليسريد بسيط

يتكون من حمض دهنى واحد

ومن الملاحظ أن أغلب الأحماض الدهنية التى تدخل فى تركيب الدهون والزيوت الطبيعية، تتكون جزيئاتها من عدد زوجى من ذرات الكربون، وقد تم عزل كل هذه الأحماض من حمض البيوتريك الذى يوجد فى الزبد، ويتكون جزيئه من أربع ذرات من الكربون إلى حمض السيروتيك الذى يتكون من ستة وعشرين ذرة من ذرات الكربون.

$C_3H_7.COOH$

حمض البيوتريك

Butyric Acid

$C_{25}H_{51}.COOH$

حمض السيروتيك

Cerotic Acid

وأغلب الأحماض الدهنية شيوعا فى الدهون الطبيعية هى حمض البلمتيك وحمض المريستيك، وحمض الستياريك

$C_{17}H_{35}.COOH$	$C_{15}H_{31}.COOH$	$C_{13}H_{27}.COOH$
حمض الستياريك	حمض البلمتيك	حمض المريستيك

وهذه الأحماض الثلاثة السابقة أحماض مشبعة، ولكن حمض الأوليك [$C_{17}H_{33}COOH$]، وهو حمض غير مشبع يعد من أكثر الأحماض الدهنية انتشارا، حتى إنه يقال أنه يندر أن يوجد دهن طبيعى خالٍ من هذا الحمض.

وهناك أحماض دهنية أخرى غير مشبعة مثل حمض لينوليك [$C_{17}H_{31}COOH$] وحمض لينولنيك [$C_{17}H_{29}COOH$] وهذا الأخير له أهمية خاصة حيث إنه يكون نحو ٦٠ ٪ من زيت بذر الكتان وهو زيت جفوف يستخدم فى صنع الطلاء والورنيشات.

كذلك هناك حمض دهنى هام وهو حمض رسينوليك [$C_{17}H_{32}(OH).COOH$] وهو يدخل فى تركيب نحو ٩٠ ٪ من الجليسريدات التى يتكون منها زيت الخروع الذى يستخدم فى بعض الأغراض الطبية وفى صنع زيوت الفرامل وغيرها.

ويتضح من ذلك أهمية هذه الأحماض الدهنية، فمنها يصنع الصابون، وتستخدم فى كثير من الأغراض الصناعية الأخرى، كما أنها تعتبر مصدرا هاما من مصادر الطاقة فى جسم الإنسان فهى تتأكسد على عدة خطوات تفقد فى كل منها ذرتين من ذرات الكربون على هيئة حمض الخليك، وينطلق فيها قدر من الطاقة يستغله الجسم فى عملياته الحيوية.

$$R.CH_2.CH_2.CH_2.COOH \xrightarrow{O} RCH_2.COOH + CH_3COOH + \text{طاقة}$$

وقد حضرت بعض هذه الأحماض الدهنية طويلة السلسلة بأكسدة قطفات من الشمع البرافينى بالهواء فى وجود برمنجنات البوتاسيوم، وقد استخدمت هذه الطريقة فى ألمانيا، وعادة ما تحدث عملية الأكسدة فى وسط السلسلة الهدروكربونية، فتتأكسد السلاسل المحتوية على ٤٠ ذرة من ذرات الكربون معطية أحماضا دهنية تحتوى جزيئاتها على ٢٠ ذرة من ذرات الكربون.

وقد استخدمت بعض هذه الأحماض فى ألمانيا فى زمن الحرب فى صنع الصابون، كما استخدمت جليسريداتها على هيئة دهون فى تحضير الطعام، أما الأحماض التى تحتوى جزيئاتها على عدد أصغر من ذرات الكربون، نحو $C_4 - C_9$، فقد استخدمت إستراتها مع الكحولات طويلة السلسلة فى صنع المواد الملدنة المستخدمة فى صناعة اللدائن، واستخدمت الأحماض ذات الجزيئات الكبيرة فى صنع أنواع من الشحوم والمزلقات.

تحضير الصابون من الزيوت أو الدهون:

يتضح مما سبق أن الزيت أو الدهن عبارة عن إسترات تكونت بتفاعل الأحماض مع الجلسرين، فهى سريعا ما تتحلل مائيا فى وجود القواعد مثل هدروكسيد الصوديوم، أو هدروكسيد البوتاسيوم، وينتج فى هذا التفاعل كل من الجلسرين وملح الحمض الدهنى الذى يعرف بالصابون. ويطلق على هذا التفاعل اسم «التصبن» «Saponification».

ويمكن أن نتخذ دهن «البلمتين» [ثلاثى بلميتات الجليسرين]، مثالا لهذا التفاعل حيث يتكون فيه الجليسرين وبلميتات الصوديوم (الصابون).

$$\begin{array}{l} CH_2.\ OCOC_{15}H_{31} \\ | \\ CH\ .\ OCOC_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2.\ OCOC_{15}H_{31} \end{array} + 3\ Na\ OH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\ OH \\ | \\ CH\ OH \\ | \\ CH_2\ OH \end{array} + 3\ C_{15}H_{31}COONa$$

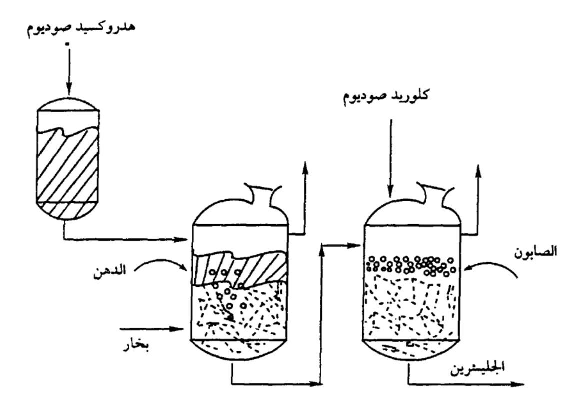
صابون بلميتات الصوديوم　جليسرين　　　　ثلاثى بلميتات الجليسرين

وتستخدم فى عملية التصبن أنواع مختلفة من الزيوت، مثل زيت الزيتون، أو زيت جوز الهند، أو زيت النخيل، وكذلك بعض أنواع من الدهون الحيوانية.

وتتكون بعض هذه الزيوت والدهون من خليط من الجليسريدات تختلف فيها أنواع الأحماض الدهنية الداخلة فى تركيبها، ولكن هذا لا يؤثر كثيرا على نوع الصابون الناتج.

وأهم طرق تحضير الصابون هى الطريقة التى يتصبن فيها الزيت أو الدهن بواسطة محلول قلوى مخفف.

وتتم هذه العملية بوضع الزيت أو الدهن المنصهر فى وعـاء كبير الحجم، قد تصل سعته إلى نحو ٣٠ طنا من الزيت، ثـم يضاف إليه محلول الصودا الكاوية، أو البوتاسا الكاوية بحيث لا يزيد تركيز هذا المحلول على ١٠ ٪، ويمرر بعد ذلك فى هذا الخليط تيار من البخار يرفع درجة حرارته إلى درجة الغليان.



ويسـاعـد البخار كذلك على تقليب خلـيط الزيت والقلوى، ومزج مكوناته جيدا ضمانا لاستكمال عملية التحلل المائى (التصبن) إلى نهايتها. وعادة ما يضاف مـزيد من محلول الصـودا الكاوية على دفـعات من وقت لآخـر فى أثناء عمليـة الغليان.

وعند انتهـاء عمليـة التصبن يسحـب المحلول المائى الساخن ثم يعـامل بقدر محـسوب من كلوريد الصوديوم مما يسـاعد على طرد الصـابون من المحلول لعدم قابليته للذوبان فى محلول الملح، وينفصل الصابون على هيئـة حبيبات تتجمع معا فيمـا يشبه الجبن، وتطفو على سطـح المحلول. وعند هذه المرحلة يسحب المحلول المائى من قاع وعاء التـفاعل، وهو يحتوى على الملح وعلى الجلـيسرين الناتج من عملية التصبن.

ولا يكون الصابون الناتج فى هذه الحالة نقيا تماما، ولكنه ما زال محتويا على قليل من الزيت أو الدهن غير المتصبن، ولذلك يعاد غليانه مرة أخرى مع كميات متتابعة من محلول الصودا الكاوية حتى تتم عملية التصبن تماما.

ويترك المحلول ليبرد، ثم يفصل منه الصابون الطافى على سطحه وتضاف إليه بعد ذلك الإضافات المناسبة، ويصب فى قوالب متعددة الأشكال أو يقطع بعد تصلبه إلى قطع متساوية الحجوم.

ويمكن استخدام الصابون الناتج فى هذه المرحلة فى الاستخدامات المنزلية المعتادة، أما إذا تطلب الأمر تحضير نوع فاخر من الصابون، فيجفف الصابون جزئيا، ثم تضاف إليه بعض العطور والألوان المناسبة، وقد يضاف إليه قليل من الجلسرين.

ويصنع الصابون الجامد عادة من أملاح الصوديوم للأحماض العضوية الدهنية، أما الصابون الناعم «Soft Soap» فيصنع من أملاح البوتاسيوم.

وهناك نوع من الصابون يحضر من ملح البوتاسيوم لبعض هذه الأحماض الدهنية والجلسرين، ويرسب من الكحول الإثيلى بعد ذلك على هيئة كتل شفافة ملساء.

ويصنع حاليا نوع من الصابون الذى تنتشر بداخله بعض فقاعات الهواء، وهو يعرف باسم «الصابون العائم» لأنه أخف من الماء ويطفو على سطحه، وبذلك يوفر على من يستخدمه مشقة البحث عنه فى قاع إناء الغسيل أو فى قاع حوض الاستحمام «البانيو».

وقد اكتشف هذا الصابون العائم مصادفة، نتيجة لخطأ غير مقصود وقع فيه أحد العمال المشرفين على صناعة نوع من الصابون المعطر، فقد ترك هذا العامل القلاب الذى يحرك شحنة الصابون الساخن دائرا، وذهب لتناول الغذاء. وقد أدى تقليب الصابون لهذه المدة الطويلة، إلى امتصاصه لقدر كبير من فقاعات الهواء فى داخله. ولم يخطر العامل رؤساءه بما حدث، وقام بصب الصابون فى القوالب كالمعتاد.

وقد اكتشف القائمون على صنع الصابون فيما بعد، أن هذه الدفعة من قطع الصابون أصبحت أخف وزنا من الماء وتطفو على سطحه، وعندما أنزلوها إلى السوق دهشوا لأنها صادفت رواجا كبيرا واشتد الطلب عليها.

وهذه الأنواع من الصابون المحضرة من أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم للأحماض الدهنية تتصف بأنها تذوب قليلا فى الماء وتحدث معه رغوة كبيرة تساعد على التنظيف.

ولكن هذا الصابون لا يصلح للاستعمال فى الماء العسر، وهو الماء المحتوى على أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم، وهو لا يكون رغوة فى هذا الماء بل يعطى معه رواسب من أملاح الكالسيوم أو أملاح المغنسيوم لهذه الأحماض الدهنية، وهى أملاح لا تذوب فى الماء.

وهناك أنواع أخرى من الصابون تستخدم فى الحلاقة وفى بعض مستحضرات التجميل مثل بلميتات البوتاسيوم وستيارات البوتاسيوم، وستيارات ثلاثى مثيلامين، وبلميتات ثلاثى مثيلامين، وكبريتات لوريل الصوديوم وقليل من لورامين ثنائى إثيلامين، وهى تتصف بنعومتها وبأنها لا تضر بالجلد ذى الحساسية العالية.

كذلك تكون بعض أكاسيد وهدروكسيدات فلزات أخرى، أنواعا من الصابون لها فائدة فى بعض العمليات الصناعية، وتعرف هذه الأنواع من الصابون باسم الصابون الفلزى «Metal Soaps»، وهى لا تذوب فى الماء، ولكن أغلبها يذوب فى المذيبات الهدروكربونية.

وتحضر هذه الأنواع من الصابون الفلزى بصهر أكسيد أو هدروكسيد الفلز مع الأحماض الدهنية، أو مع الأحماض الراتينجية أو أحماض النفثنيك.

$$2\ R.COOH + M_2O \longrightarrow 2\ R.COOM + H_2O$$

وتستخدم هذه الأنواع من الصابون فى صنع الطلاء والورنيشات وكذلك أحبار الطباعة، وهى تساعد على التجفيف لأنها تعمل كمواد حافزة فى عمليات الأكسدة وفى عمليات البلمرة التى تتم فى مثل هذه المواد سابقة الذكر.

وتستخدم كميات كبيرة من صابون النحاس لإبادة الفطريات وفى عمليات حفظ الأخشاب. كذلك يستخدم صابون الكالسيوم، والمغنسيوم، والزنك، والليثيوم، والباريوم، والألومنيوم،وفى تحضير أنواع من زيوت التشحيم والمزلقات.

كذلك يستخدم صابون الزئبق فى الطب فى علاج بعض أمراض الجلد، ويستخدم صابون المنجنيز فى صنع الورنيشات، كما تضاف أوليات المغنسيوم إلى بعض سوائل التنظيف الجاف لزيادة قدرتها على التنظيف، وهى تذوب فى هذه السوائل مثل سائل بركلورو إثيلين، بالإضافة إلى أن ستيارت المغنسيوم والألومنيوم تستخدم فى صنع بعض أنواع قاذفات اللهب وهى تعطى درجة حرارة عالية وتساعد على إمساك النيران بالأجسام.

فصل الجليسرين وتنقيته:

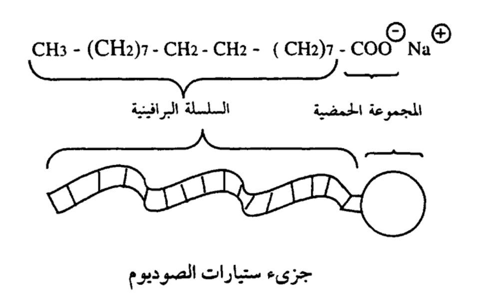
الجليسرين ناتج ثانوى فى عملية التصبن، وهو يوجد فى المحلول المائى المحتوى على الملح بنسبة صغيرة لا تزيد على ٣ ـ ٥ ٪. وعادة ما يركز هذا المحلول تحت ضغط مخلخل حتى تصل فيه نسبة الجليسرين إلى نحو ٨٠٪.

وللحصول على الجليسرين من هذا المحلول المركز، يعاد تقطيره تحت ضغط بالغ الانخفاض لا يزيد على ٣ مليمتر من الزئبق؛ وذلك لأن الجليسرين ينحل عند تقطيره تحت الضغط الجوى المعتاد.

والجليسرين الناتج من هذه الخطوة يعتبر نقيا بدرجة كافية للاستعمال فى الأغراض التجارية، أو لاستعماله فى صنع بعض المتفجرات مثل الديناميت، ولكن الجليسرين المطلوب للاستخدام فى العمليات الكيميائية أو فى صناعة الدواء يلزم إعادة تقطيره بنفس الأسلوب السابق مرة أخرى للحصول على جليسرين عالى النقاوة.

الفعل المنظف للصابون:

الفعل المنظف للصابون عملية معقدة إلى حد ما، ولكنها تعتمد أساسا على بعض الخواص الطبيعية لجزيئات أملاح الأحماض الدهنية التى يتكون منها الصابون.



جزىء ستيارات الصوديوم

السلسلة البرافينية

المجموعة الحمضية

الدهن

سطح النسيج

الفعل المنظف للصابون

وإذا أخذنا جزيء إستيارات الصوديوم مثالا لجزيئات الصابون، لوجدنا أن هذا الجـزيء يتكون من سلسلة برافينية تتكون من ذرات الكربون المتصلة بالهدروچين، وتوجد بنهاية هذه السلسلة مجموعة الكربوكسيل الحمضية التى تكون الملح عند اتحادها بذرة صوديوم.

وتتصف السلاسل الهدروكربونية البرافينية عموما بأنها كارهة للماء ويتضح ذلك تماما عندما نضع قطعة من الشمع البرافينى فى الماء، ثم نخرجها منه، فإننا نجد أن قطرات الماء تتساقط منها تاركة سطحها غير مبتل على وجه التقريب، وذلك لأنه لا يوجد فى السلاسل البرافينية التى يتكون منها الشمع ما يشد جزيئات الماء أو يجذبها إليه.

وتوصف هذه السلاسل البرافينية بأنها كارهة للماء، وذلك لأنها عندما توضع فى وسط مائى، تحاول أن تبتعد عن جزيئات الماء المكونة لهذا الوسط.

أما المجموعة الحمضية التى توجد فى طرف سلسلة جزىء الصابون، فهى مجموعة محبة للماء، ولها القدرة على جذب عدة جزيئات من الماء حولها، وخاصة عندما تكون على هيئة أيون سالب [$- COO^{-}$] كما فى جزيئات الصابون.

وعلى هذا الأساس فإنه عندما يوجد جزىء من ستيارات الصوديوم (الصابون) فى وسط مائى، فإن المجموعة الحمضية الموجودة بالجزىء سوف تنغمس فى الماء، فهى محبة له، على حين تبتعد السلسلة البرافينية على قدر الإمكان عن هذا الماء، فهى كارهة له.

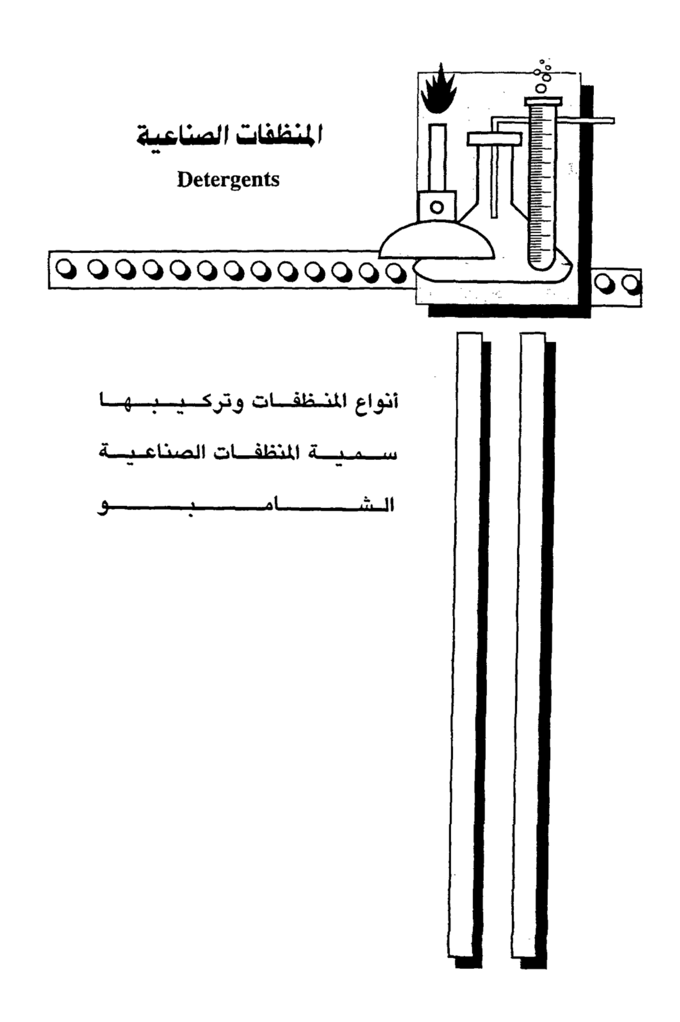
وهذه هى الخواص الطبيعية الأساسية التى تتحكم فى الفعل المنظف للصابون.

والهدف من عمليات الغسيل فى أغلب الأحوال، هو إزالة بعض الأوساخ التى قد تتعلق بسطح النسيج، وغالبا ما تتعلق هذه الشوائب ببعض بقع الزيت أو الدهون التى قد توجد على سطح النسيج ولهذا فإنه عند إزالة هذه الدهون من على سطح النسيج تأخذ معها أغلب الشوائب العالقة بها تاركة سطح النسيج نظيفا كما كان.

وعندما نضع قليلا من الصابون فى الماء، فإن السلاسل البرافينية لجزيئاته تنغمس فى بقع الدهن مبتعدة عن الماء. على حين تتجه المجموعات الحمضية لهذه الجزيئات ناحية الماء وتنغمس فيه.

وعند إمرار تيار من الماء فوق سطح النسيج، فإنه يحمل معه المجموعات الحمضية التى تحمل معها بقعة الدهن عن طريق السلاسل الهدروكربونية المنغمسة فيها، وبذلك تنفصل بقعة الدهن وما يعلق بها من شوائب، عن سطح النسيج الذى يصبح نظيفا منها تماما.

ولا يتم هذا الفعل المنظف للصابون إلا فى حالة الماء اليسر، أى الماء الذى يخلو من أيونات الكالسيوم أو المغنسيوم، أما الماء الذى توجد به مثل هذه الأيونات، وهو يعرف باسم الماء العسر، فلا يصلح فيه الصابون لأنه يكوّن فى هذه الحالة أملاح الكالسيوم والمغنسيوم للأحماض الدهنية المكونة للصابون، وهى أملاح لا تقبل الذوبان فى الماء وتظهر بالماء على هيئة رواسب، وهى لا تساعد بذلك على التنظيف، لأن الفعل المنظف للصابون يتطلب وجود بعض الجزيئات الذائبة منه فى الماء.



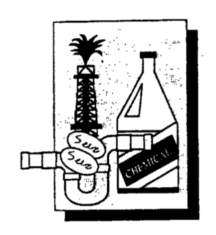
المنظفات الصناعية

Detergents

أنواع المنظفات وتركيبها

سمية المنظفات الصناعية

الشامبو



عندما توصل الإنسان إلى فهم الطريقة التى يعمل بها الصابون فى التنظيف، وفى إزالة الأوساخ، فكر بعض العلماء فى البحث عن مواد جديدة لها نفس الفعل المنظف للصابون، أو فعل مشابه له.

وكان أول من لاحظ أن هناك مركبات أخرى لها فعل مشابه للصابون باحث ألمانى يدعى «كرافت» «A. Kraft»، فقد لاحظ عام ١٨٩٠، أن بعض الأحماض العضوية المحتوية على مجموعة حمض السلفونيك، تعطى عند تفاعلها مع الكحولات طويلة السلسلة، إسترات تكون رغوة عالية مع الماء، مشابهة فى ذلك للصابون.

وقبل ذلك بزمن طويل كان «فريمى» «Fremy» أول من قام بتحضير محاليل لها القدرة على التنظيف، وذلك عندما قام بمعاملة زيت الخروع وزيت الزيتون بحمض الكبريتيك المركز، ثم قام هو ومن جاء بعده من الكيميائيين باكتشاف أن معاملة المواد الناتجة من سلفنة هذه الزيوت ببعض القلويات، تعطى محاليل لها قدرة عالية على التنظيف، واستخدمت بعد ذلك فى تنظيف النسيج قبل صباغته.

وقد تطورت هذه العمليات وتم عن طريقها صنع «الزيت التركى الأحمر» «Turkey Red Oil» بسلفنة زيت الخروع بحمض الكبريتيك، وما زال هذا الزيت الأحمر مستعملا حتى اليوم كعامل مساعد على البلل فى كثير من العمليات الصناعية، وبخاصة فى عمليات دباغة الجلود.

وعندما قامت الحـرب العالمية الأولى، قـام الحلفاء بقطع الإمـدادات البحرية عن ألمانيا، وأدى ذلك إلى حدوث نقص شديد فى أنواع الزيوت والدهون المطلوبة لصنع الصابون، وكان ذلك حافزا دفع العلماء الألمان إلى البحث عن بدائل أخرى للصابون.

وقد تمكنت شركة «أ. ج. فاربن» «I. G. Farbenindustrie» الألمانية من إنتاج بديل للصابون بتـفاعل بعض الكحولات الأليفـاتية ذات السلاسل الهدروكـربونية الطويلة، مع حمض الكبريتيك، لتكوين أنواع مختلفة من كبريتات الألكيل.

$$ROH + HO.SO_2.OH \longrightarrow R.OSO_2OH + H_2O$$

كحول كبريتات ألكيل

وقد تبين أن أملاح الصـوديوم لهذا النوع من كبريتـات الألكيل يكون رغوة جيدة مع الماء وله فعل مشابه لفـعل الصابون، وبذلك تمكن الألمان من تحضير أول منظف صناعى فى ذلك الحين، وأطلقـوا عليه اسم «نكال» «Nekal»، وكان يفوق الصابون فى قدرته على التنظيف.

وفى عام ١٩٢٥ بعـد الحرب العـالمية الأولى، اسـتخدم فى بريطانـيا الزيت الناتج من تقطير الطفل البتيومينى فى تحضيـر مواد مشابهة للصابون. وقد كان هذا الزيت يحـتوى على قـدر من بعض المركبـات الأوليفـينية التى يصـل عدد ذرات الكربون فى جزيئـاتها إلى عشر ذرات أو عـشرين ذرة، [C_{10} - C_{20}]، أى أنها أوليفينات طويلـة السلسلة، وحضرت منها كبـريتات ألكيل عند معاملتـها بحمض الكبريتيك.

$$R.CH = CH_2 + HOSO_2OH \longrightarrow R.CH_2.CH_2OSO_2OH$$

أوليفين كبريتات ألكيل

وقد طرحت هذه المواد فى الأسواق على هيئة سـوائل منظفة، كما حضرت منها بعض المعاجين بخلطهـا ببعض المواد المالئة واستخدمت فى كثـير من عمليات التنظيف الصناعية.

وفى عام ١٩٣٠ تمكنت شركة شل من صنع منظف صناعى من كبريتات الألكيل، عرف باسم «تيبول» «Teepol»، وإن كان إنتاجه الحقيقى لم يبدأ إلا فى عام ١٩٤٢ فى أثناء الحرب العالمية الثانية لاستخدامه بديلا للصابون.

ونظرا لندرة الكحولات الأليفاتية طويلة السلسلة، وارتفاع تكاليف الحصول عليها بغرض استخدامها فى صنع المنظفات الصناعية، فقد قام الألمان فى أثناء الحرب العالمية الثانية باستخدام بعض الهدروكربونات طويلة السلسلة لهذا الغرض. وقد نجح الألمان فى سلفنة هذه الهدروكربونات بواسطة حمض الكبريتيك واستخدموا سلفونات الألكيل الناتجة فى صنع أنواع من المنظفات الصناعية.

$$RH + HOSO_2OH \longrightarrow R.SO_2OH + H_2O$$

سلفونات ألكيل

كذلك أمكن استخدام غاز التخليق، وهو خليط من غازى الهدروچين وأول أكسيد الكربون فى صنع بعض الكحولات التى استخدمت فيما بعد فى صنع المنظفات الصناعية.

وتتكون هذه الكحولات من غاز التخليق عند زيادة نسبة ما به من غاز أول أكسيد الكربون، ثم معاملته بالضغط والحرارة فى وجود عامل مساعد مناسب. وعادة ما ينتج فى هذا التفاعل بعض الأولفينات وبعض البرافينات وقليل من الكيتونات، ولكن أهم نواتجه هى الكحولات ذات السلاسل الطويلة والتى تحتوى جزيئاتها على ١٢ ـ ١٨ ذرة من ذرات الكربون، واستخدمت هذه الكحولات فى صنع المنظفات الصناعية.

أما الكحولات الأخرى الناتجة من هذا التفاعل، والتى يصل عدد ذرات الكربون فى جزيئاتها إلى نحو ٨ ـ ١١ ذرة من ذرات الكربون، فلم تكن تصلح لصنع المنظفات، ولكنها استخدمت فى صنع بعض المواد الملدنة التى تستخدم فى صناعة اللدائن.

وقد حضرت بعد ذلك منظفات أخرى مختلفة التركيب، ولكن أكثر هذه المواد شيوعا هى مادة «سلفونات دوديسيل البنزين» «Dodecylbenzene Sulphonate»، وهى تستخدم حاليا فى أغلب المنظفات الصناعية المعروفة اليوم.

وتحضـر مادة الدوديسـيل بنزين من غاز البـروبيلين الذى ينتج من عـمليات تكسيـر بعض المقطرات البترولية، وذلك ببلمرة البـروبيلين بطريقة خاصـة تسمح بتكون البوليـمر الرباعى، أى البـوليمر المتكون من اتحـاد أربعة جزيئـات فقط من البروبيلين، ويعرف باسم «تترامر» «Tetramer».

$$CH_2 = \overset{CH_3}{\overset{|}{CH}} \longrightarrow CH_2.\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}.CH_2.\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}.CH_2.\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}.CH_2.\overset{CH_2}{\overset{||}{CH}}$$

البوليمر الرباعى للبروبيلين

ويفصـل هذا البوليمـير بالتـقطير، ثم يفـاعل مع البنزين فى وجـود عامل مسـاعد مـثل كلوريد الألومنيوم اللامـائى، لتكوين مركب دوديسـيل بنزين الذى يعامل بعد ذلك بحمض الكبريتيك المركز لتكوين سلفونات دوديسـيل البنزين.

وتعادل السلفونات الناتجـة بهدروكسيد الصـوديوم لتكوين الملح الصوديومى للسلفونات، وهو المنظف الصناعى المستعـمل فى أغلب مساحيق وسوائل التنظيف المطروحة حاليا بالأسواق، وله فعل يفوق فعل الصابون فى التنظيف.

$$C_6H_5-\left[\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2\right]_4 \overset{\ominus}{SO_3} \quad \overset{\oplus}{Na}$$

ملح الصوديوم لسلفونات دوديسيل بنزين

وقـد ظهـر أول منظف صنـاعى معـد للاستـخدام فى آلات الغسـيل الأوتوماتيكية عام ١٩٤٦ باسم «تايد» «Tide»، وما زال هذا المنظف مستعملا حتى اليوم، وتميز بأن رغوته فى الماء محدودة، رغم قدرته العالية على التنظيف.

وتقوم كثيـر من الدول حاليا بإنتاج ملايين الأطنان من المنظفـات الصناعية، وهى تباع فى الأسواق تحت أسماء مختلفة، ومنها ما هو سائل، ومنها ما هو على هيئة مسحوق يحتوى على كثير من الإضافات.

وتتصف المنظفات الصناعية بأنها تقلل من التوتر السطحى، وتساعد على تشتيت المواد الدهنية والأوساخ التى تعلق بالملابس بيسر وسهولة، ويشبه فعلها المنظف فعل الصابون المعتاد، لأن جزيئاتها بها طرف محب للماء وهى مجموعة السلفونيك، وبها طرف آخر كاره للماء وهو الجزء الهدروكربونى الذى يعلق بالدهن ويحمله معه عند الغسل بالماء.

أنواع المنظفات الصناعية:

هناك حاليا نوعان من المواد ذات النشاط السطحى التى يمكن استخدامها كمنظفات، يعرف النوع الأول منها باسم «المنظفات الأيونية»، وهى المواد التى تعطى أيونات فى الماء، ويعرف النوع الثانى منها باسم «المنظفات غير الأيونية»، وهى لا تعطى أيونات فى الماء.

وتنقسم المنظفات الأيونية إلى قسمين تبعا لنوع الأيونات الناتجة منها فى الماء، فبعضها يعطى أيونات سالبة فى الماء، أى تحمل شحنة سالبة وتعرف بالأنيونات، ولهذا تعرف هذه المنظفات باسم «المنظفات الأنيونية» ومن أمثلتها أملاح الأحماض الدهنية طويلة السلسلة كما فى الصابون، وكذلك أملاح سلفونات الألكيل أو كبريتات الألكيل ذات السلاسل الهدروكربونية الطويلة.

$RCOO^{\ominus}$	$R.\,SO_3^{\ominus}$	$R.\,OSO_3^{\ominus}$
أنيون حمض دهنى (صابون)	سلفونات ألكيل	كبريتات ألكيل

منظفات أنيونية

ويلاحظ أن الأيونات السالبة، أى الأنيونات هى التى تقوم بالفعل المنظف وهى التى تزيل الأوساخ.

أما القسم الثانى من المنظفات الأيونية فيعرف باسم «المنظفات الكاتيونية» لأنها تعطى كاتيونات فى الماء، أى أيونات تحمل شحنة موجبة، ومن أمثلتها بعض المواد التى تتأين معطية أيونات الكلور، أو أملاح الأمونيوم الرباعية المتصلة بسلسلة طويلة من ذرات الكربون تتكون من نحو ١٢ ـ ١٨ ذرة مثل كلوريد ألكيل (بولى إيثوكسى) إثيل ثلاثى مثيل أمونيوم.



$$R.O-[CH_2.CH_2O]_n-CH_2CH_2N(CH_3)_3^{\oplus}Cl^{\ominus}$$

منظف كاتيونى

ويلاحظ كذلك أن الكاتيونات الناتجة من هذا النوع من المنظفات هى التى تقوم بالفعل المنظف، كما يلاحظ أن بعض المنظفات من الأنواع السابقة لها فعل مطهر، ولذلك قد يستعمل بعضها لهذا الغرض.

أما النوع الآخر من المنظفات التى تعرف باسم «المنظفات غير الأيونية»، فهى لا تعطى أيونات فى الماء، ومن أمثلتها إيثوكسيلات الكحولات، وإيثوكسيلات ألكيل الفينول، وإسترات الأحماض الدهنية وبعض البولى جلايكولات.

وهناك كذلك أنواع من المنظفات غير الأيونية تحضر من السكر مثل ستيارات السكر وثنائى ستيارات السكر وكذلك لورات السكر، وحمض اللوريك حمض دهنى يفصل من زيت جوز الهند. وتتميز هذه المنظفات بأنها تعطى رغوة منخفضة فى الماء، كما أنها تحضر من مواد ليس لها أثر ضار على الإنسان أو على البيئة مثل السكر أو الأحماض الدهنية، وهى تستعمل كمواد تنظيف فى صناعة مواد التجميل وبعض التحضيرات الدوائية.

ستيارات أو لورات سكر القصب

R= الحمض الدهنى

ويلاحظ أن مجموعات الهدروكسيل فى جزىء السكر لها صفات مجموعات الهدروكسيل بجزىء الكحولات ولهذا تتفاعل مع الأحماض الدهنية بنفس الأسلوب معطية منظفات تشبه إسترات الأحماض.

تركيب المنظفات الصناعية:

لا تستعمل المادة المنظفة وحدها عادة، ولكن تضاف إليها بعض المركبات الكيميائية الأخرى التى تخدم أغراضا أخرى ولكل منها دور معين فى عملية التنظيف. وعادة ما تمثل المادة المنظفة نحو ٢٠ ٪ من وزن المسحوق المنظف التجارى، على حين يتكون الباقى من خليط من بولى فوسفات الصوديوم وكبريتات الصوديوم وسليكات الصوديوم، وهى تساعد فى عمليات التنظيف.

كذلك يضاف مركب «كربوكسى مثيل سليولوز .CMC» وهو سليولوز حلت فيه مجموعات «كربوكسى مثيل» [CH2. COONa] محل بعض ذرات الهدروجين وهو يساعد على الاحتفاظ بالدهون والأوساخ معلقة فى المحلول، ويمنع إعادة ترسيبها مرة أخرى على سطح النسيج.

ويتضح من ذلك أن المنظفات الصناعية التى نستخدمها كل يوم هى فى حقيقة الأمر خليط من عدة مواد عضوية وغير عضوية، ويتبين ذلك من الجدول التالى:

المادة الكيميائية	الغرض منها
● سلفونات ألكيل بنزين - إيثوكسيلات الكحولا . . . إلخ.	منظفات صناعية.
● فوسفات - زيوليت - سترات - حمض ترولوأسيتيك.	مواد تساعد على التنظيف.
● فوق بورات - فوق كربونات - إديتا.	إضافات تبييض.
● صودا - سليكات صوديوم.	إضافات قلوية.
● كبريتات صوديوم.	ملح متعادل.
● كربوكسى مثيل سليولوز - بولى كربوكسيلات.	لمنع الترسيب.
● فوسفونات.	لوقاية النسيج.
● سليكونات.	لمنع تزايد الرغوة.
● بروتياز - أميلاز.	إنزيمات.
● مشتقات الستلبين.	مواد مزهية.
● عطور (أنواع مختلفة).	لإكساب الرائحة.

ويلاحظ من الجدول السابق أنه قد تضاف إلى المنظفات فى بعض الأحيان إنزيمات خاصة للمساعدة على التخلص من بعض الأوساخ التى تتكون من مواد بروتينية أو مواد نشوية.

كذلك تضاف إلى هذه المنظفات مواد خاصة تعرف باسم «المواد المزهية للألوان» «Brightners». وقد كانت شركة أ. ج. فاربن الألمانية أول شركة تسجل استعمال هذه المواد، ثم قامت أغلب الشركات الأخرى المنتجة للمنظفات الصناعية بإضافتها إلى منتجاتها.

وتتكون هذه المواد المزهية من مشتقات مركب «الاستلبين» «Stilbene»، وهى تتميز بأن لها فلورية «Fluorescence» زرقاء عند تعرضها للأشعة فوق البنفسجية الموجودة بالضوء

$$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$$

استلبين

وتدخل المادة المزهية فى ثنايا النسيج عند الغسيل، ولا تخرج منها عند شطف النسيج بالماء. وعندما تجف هذه الملابس وتتعرض للضوء تمتص هذه المواد الأشعة فوق البنفسجية، وتتوهج بلون أزرق، فتبدو الملابس البيضاء ناصعة البياض، وتبدو الملابس الملونة زاهية الألوان.

والهدف الأساسى من استخدام المنظفات الصناعية هو المزيد من النظافة والمحافظة على صحة الإنسان، ولكن ما يتبقى من هذه المنظفات فى مياه الغسيل، ويلقى فى مياه الصرف، أو فى مياه المجارى المائية الطبيعية مثل الأنهار أو البحيرات، يدفع فى هذه المياه بعديد من المواد الكيميائية ذات الأثر السام. وهذه المواد تسبب ضررا كبيرا للكائنات الحية التى تعيش فى هذه المياه،وقد يصل بعض هذه المواد مرة أخرى إلى الإنسان عن طريق مياه الشرب فتسبب له كثيرا من المتاعب والأضرار.

سمية المنظفات الصناعية:

يعتمد الأثر السام لمثل هذه المنظفات على عدة عوامل، أهمها طبيعة المواد الداخلة فى تكوين هذه المنظفات، ودرجة تركيزها فى المجارى المائية التى تلقى فيها، والمدة التى تبقى فيها هذه المواد دون تحلل، سواء كان ذلك فى جسم الكائن الحى من نبات أو حيوان، أو عن طريق التحلل بواسطة البكتريا وبعض الكائنات الدقيقة الأخرى، أو بواسطة بعض العوامل الطبيعية مثل ضوء الشمس وأكسجين الهواء.

ويطلق على هذا النوع من التحلل اسم «التحلل الحيوى» «Biodegradability»، وهو العملية التى تتحلل فيها المادة بفعل العوامل السابقة إلى مواد بسيطة ليس لها أثر ضار على البيئة وعلى الإنسان.

ويطلق على المنظفات الصناعية التى تتحلل بسرعة معقولة اسم «المنظفات اليسرة» «Soft Detergents»، وهى لا تحتاج لوقت طويل لتحولها إلى مركبات غير ضارة. وهذا النوع من المنظفات لا يمثل وجوده خطورة كبيرة على البيئة إذا كانت توجد فيها بكميات متوسطة، وكان تركيزها فى الماء مقبولا.

أما المنظفات شديدة الثبات، والتى تقاوم التحلل بالعوامل السابقة، أو يحتاج تحللها إلى وقت طويل، فيطلق عليها اسم «المنظفات العسرة» «Hard Detergents»، وهى تسبب ضررا كبيرا للمجارى المائية وللكائنات الحية التى تعيش بها، لأن أثرها السام يبقى فى البيئة زمنا طويلا.

ويختلف الأثر السام للمنظفات من كائن لآخر، فقد تكون المادة سامة عند تركيز معين بالنسبة للأسماك مثلا، ولكنها لا تعتبر سامة عند هذا التركيز بالنسبة للكائنات الدقيقة العالقة بالماء؛ وذلك لأن مثل هذه الكائنات قد تكون لها القدرة على تحليل هذه المنظفات وتجنب أثرها السام.

ويتضح من ذلك أن عامل التحلل الحيوى عامل هام، ويمكن القول أن قابلية المادة للتحلل الحيوى تخفف كثيرا من أثرها السام.

وتعتبر سلفونات الألكيل، مثل سلفونات دوديسيل البنزين، من المنظفات اليسرة، أى من المنظفات جيدة التحلل الحيوى، ولهذا لا يبقى أثرها طويلا فى الماء.

وعادة مـا تقدر سمـية المواد بقـياس أو تعيين مـا يعرف «بالجـرعة المميـتة» «Leathal Dose» وهى الجرعة التى تكفى من المادة السامة لقتل ٥٠ ٪ من الكائنات الحية التى تتعرض لها، ويرمز لها عادة بالرمز [LD50].

وتقاس سمية المنظفات عادة بالنسبة للطحالب وللأسماك والقشريات وكذلك بالنسبة للإنسان، فقد يصل قليل منها إلى مـياه الشرب عندما تؤخذ من البحيرات أو الأنهار الملوثة بهذه المواد.

وتعتبر سلفونات ألكيل البنزين، وهى من أوسع المنظفات الصناعية انتشارا، سامة بالنسبة للطحالب عندما يصل تركيزها فى الماء إلى نحو ١٠ ـ ٣٠٠ مليجرام فى كل لتر من الماء، ولكن الأسماك والقشريات تتأثر بهـا بصورة أكبر، فهى تعتبر سامة بالنسبة لكل منها عندما يصل تركيزها إلى نحو ١ ـ ١٠ مليجرام فى اللتر.

ولا توجد بيانات كافية عن تركيز سلفونات دوديسيل بنزين الحقيقى فى المياه الطبيعـية للأنهار والبحـيرات، ولكن تركيزها قد يصل فى بعـض البلدان فى مياه الشـرب إلى نحـو ٠,١ ـ ٠,٦ مليـجـرام فى كل لتـر من الماء النقى، ولابد أن تركيزها فى المياه قبل التنقية أعلى من ذلك بكثير.

وتعد المنظفـات غير الأيونيـة مثل إيثوكـسيلات ألكيل الفـينول من المنظفات الجيدة، ولكنها لا تسـتعمل اليوم بكثرة رغم أنها سريعة التـحلل الحيوى، بل تعد من المنظفات التى لها أثر ضار على البيئة؛ وذلك لأن عملية التحلل الحيوى تنجح فى التـخلص من الجـزء الأليفـاتى فى جـزىء المادة، أى تنجح فى التـخلص من السلسلة الهدروكـربونية، ولكنها لا تستطيع أن تتـخلص من الجزء الأروماتى وهو الفينول. وهكذا فـإن عملية التحلل الحيـوى فى هذه الحالة تؤدى إلى تكوين ناتج أشد سمـية من المادة الأصلية، وهو الفينول الـذى لا يتأثر بعملية التـحلل الحيوى ويبقى كما هو.

ومادة إيثوكـسيلات ألكيل الفينول مادة عالية السـمية، فتصل سميتها إلى نحو ٠,٠٠٢ من المليجرام فى اللتر بالنسبة للطحالب، وإلى نحو ١,٠ ـ ٣,٠ من المليجرام فى اللتر بالنسبـة للأسماك، ولذلك لا يفضل استعمـالها كمنظف صناعى، ولكن

يمكن استخدام منظفات أخرى من هذا النوع غير المتأين، مثل إيثوكسيلات الكحولات الأليفاتية التى لا تعطى مواد ضارة مثل الفينول عند تحللها.

وبعض المواد التى تضاف إلى المنظفات ليس لها أثر حقيقى أو فعال فى عملية التنظيف، ومن أمثلتها المواد المزهية، والمواد الملونة وبعض العطور، ولكنها تضاف إلى المنتج من أجل الدعاية والتسويق. أما المواد المساعدة ومواد التبييض فهى مواد أساسية ولها دور هام فى عملية التنظيف، ولا يمكن الاستغناء عنها، ولذلك يجب أن تؤخذ سميتها وآثارها الضارة على البيئة فى الاعتبار.

وأولى هذه المواد هى مادة الفوسفات، وهى تضاف عادة إلى المنظف الصناعى على هيئة تراى بولى فوسفات، وهى تعد من أهم المواد المساعدة على التنظيف، وتؤدى إلى تثبيت أيونات الكالسيوم والمغنسيوم الموجودة بالماء، وبذلك تساعد على تحسين صفات المنظف الصناعى وترفع من صلاحيته فى المياه العسرة.

وتعتبر الفوسفات حاليا من أخطر المواد التى تحتوى عليها هذه المنظفات، فهى تذهب مع مياه الغسيل إلى مياه الصرف الصحى الخارجة من المنازل، وعندما تصل إلى مجارى المياه الطبيعية مثل الأنهار والبحيرات تحدث بها ظاهرة تعرف باسم «التشبع الغذائى» «Eutrophication».

وتبدو ظاهرة التشبع الغذائى بوضوح فى البحيرات المقفلة، فتؤدى زيادة نسبة الفوسفات بمياهها إلى انتشار الطحالب فيها بصورة هائلة تؤدى إلى نقص الأكسچين الذائب فى هذه المياه، فتموت كل الكائنات الأخرى التى تعيش فيها، وتستبدل فيها البكتريا الهوائية ببكتريا لاهوائية تستهلك الغذاء، وتفرز التوكسينات السامة والميثان والنشادر وكبريتيد الهيدروچين، وتصبح المياه بذلك خالية تماما من الأسماك والقشريات، وتتحول إلى مياه عفنة غير صالحة للشرب أو للزراعة أو حتى للملاحة والاستجمام.

ومن المقدر أن نحو ٤٠ ٪ من كمية الفوسفات التى ترد إلى مياه البحيرات فى أوربا، يأتى إليها عن طريق المنظفات الصناعية التى انتشر استعمالها فى كل مكان، ولذلك قامت بعض الدول بمنع إضافة الفوسفات إلى هذه المنظفات، وقام بعضها الآخر بتحديد الكميات التى يمكن استخدامها، ومن هذه الدول ألمانيا،

وإيطاليا، وسويسرا، وكندا، والنرويج، وبعض الولايات الأمريكية، وذلك حرصا على سلامة مصادر المياه بها، وحفاظا على بحيراتها من التلوث.

وقد قام جدل كبير حول استعمال الفوسفات فى هذه المنظفات، فقد قامت شركة «رون بولان» الفرنسية عام ١٩٨٩، باعتبارها من كبرى الشركات العالمية المنتجة لهذه المادة، بحملة دعائية كبيرة للدفاع عن استخدام الفوسفات فى المنظفات الصناعية، وتصدت لها شركة «هنكل» «Henkel» الألمانية التى كانت تنتج منظفات خالية من الفوسفات، واحتدمت المعركة بينهما مدة من الزمن.

ويرى القائمون على صناعة هذه المنظفات، أنه إذا أريد الاستغناء عن الفوسفات فى المنظفات، فلابد من استبدالها بمواد أخرى لها نفس الأثر ونفس الوظيفة المساعدة على التنظيف، ولكن لا يوجد لها أثر سام.

وقد استعمل الصابون فى إحدى المحاولات بديلا للفوسفات، فهو يتصف بنشاطه السطحى وبقدرته على التنظيف، بالإضافة إلى قدرته على تثبيت أيونات الكالسيوم والماغنسيوم الموجودة بالمياه العسرة، ولكن كثيرا من الشركات المنتجة للمنظفات الصناعية قامت فيما بعد باستبداله بمواد أخرى أفضل منه، مثل بعض أملاح السترات، أو حمض الستريك نفسه، أو حمض ترولوأسيتيك، أو الزيوليت، أو رباعى أسيتات إثيلين ثنائى الأمين المعروف باسم «إديتا» «EDTA».

وأغلب هذه المواد تقل سميتها ويقل أثرها الضار بالنسبة للبيئة، عن أثر الفوسفات، فحمض الستريك مثلا هو وأملاحه موجود فى عصير الليمون ونستخدمه فى طعامنا ويضاف إلى أصناف مختلفة من الحلوى، كما أنه يتكون فى عمليات الأيض «Metabolism» فى أجسامنا، ولذا فهو يعد مركبا غير سام.

ولا يسبب حمض الستريك ضررا للبيئة، فهو يتحلل بيولوجيا بسرعة كبيرة، ولا يبقى فى التربة أو فى الماء زمنا طويلا، ومع ذلك فإن حمض الستريك له بعض العيوب، فهو يفقد نشاطه وقدرته على تثبيت الأيونات عند ارتفاع درجة الحرارة، ولذلك فهو لا يصلح عند إجراء عمليات الغسيل عند درجة حرارة ٩٠ سلزيوس أو أكثر.

أما حمض ترولوأسيتيك فقد استعمل بديلا للفوسفات منذ نحو ٢٠ عاما، وبدأ استعماله حديثا فى أوربا وفى بعض الولايات الأمريكية، وتصل الكمية المستخدمة منه فى كندا نحو ١٥٠ جراما فى كل كيلو جرام من المنظف، أى بنسبة ١٥ ٪، على حين لا تزيد النسبة المستخدمة منه فى سويسرا على ٥ ٪، وتقع نسبته فى أوربا بين هذين الحدين.

وقد قامت شركة «بروكتر وجامبل» «Procter and Gamble» الأمريكية عام ١٩٨٥ بدراسة سمية حمض ترولوأسيتيك بالنسبة الموجود بها فى مياه البحيرات والأنهار، وكذلك فى مياه الشرب. وقد تبين من هذه الدراسة أن حمض ترولو أسيتيك يتحلل بيولوجيا بسرعة مقبولة، وأن نحو ٧٠ ٪ منه يتحلل فى خلال ٢٤ ساعة، ويتحلل بنسبة ١٠٠ ٪ فى خلال ٧٢ ساعة.

كذلك تبين أنه مادة قليلة السمية حيث تصل جرعته المميتة [LD50] إلى نحو ١٠٠ مليجرام فى كل لتر من الماء بالنسبة لأغلب الكائنات الحية، وقد ترتفع إلى نحو ١٠ جرام، أى ١٠,٠٠٠ مليجرام فى كل لتر من الماء بالنسبة لبعضها الآخر، ولا تصل نسبته فى المياه الطبيعية عادة إلى مثل هذه الحدود، ولذلك فلا خوف منه على الأسماك والقشريات والطحالب ولا على الإنسان.

وأعلى نسبة لحمض ترولوأسيتيك لوحظت فى مياه الشرب فى كندا كانت لا تزيد على ثلاثة مليجرامات فى اللتر، وكانت فى سويسرا أقل من ذلك ولا تزيد على ٠٥٥, من المليجرام فى اللتر. كذلك كانت فى هولندا نحو ١,٥ مليجرام فى كل لتر من مياه الشرب، وهى نسب بعيدة جدا عن الجرعة المميتة منه، وبذلك يمكن القول بأن حمض ترولوأسيتيك بتحلله الحيوى السريع وبالنسبة لضآلة الكمية التى تبقى منه فى الماء، لا يمثل خطرا حقيقيا على البيئة وما بها من كائنات.

وهناك إضافة أخرى استخدمت بديلا للفوسفات، وهى مادة الزيوليت، وكانت شركة «هنكل» الألمانية هى أول من استخدم هذه المادة.

والزيوليت مادة غير عضوية، فهو عبارة عن ألومينو سليكات طبيعية ولهذا لا يتدخل فى العمليات الحيوية للكائنات الحية، ولا يتحلل بيولوجيا، وقد وجد أن وجود الزيوليت فى الماء بتركيز يصل إلى نحو ٥٠٠ مليجرام فى اللتر ليس له أثر

ملموس على الأسماك والقشريات، ولا يصل عادة تركيز الزيوليت فى الماء إلى هذا الحد المرتفع، فأقصى تركيز له فى المياه الخارجة من آلات الغسيل لا يزيد على ١٠٠ مليجرام فقط، ويلاحظ أن هذا التركيز يقل كثيرا عند اختلاط مياه الغسيل بمياه الصرف الأخرى، ولذلك يعتبر الزيوليت مادة غير سامة وليس لها أثر ضار على البيئة.

وهناك منظفات أضيفت إليها مادة الإديتا، أى رباعى أسيتات إثيلين ثنائى الأمين، وهى لا تعد فى حقيقة الأمر بديلا للفوسفات، ولكنها مادة مساعدة على التبييض وإن كانت لها القدرة كذلك على تثبيت أيونات الكالسيوم والمغنسيوم.

ومادة الإديتا صعبة التحلل الحيوى، ورغم ذلك فإن نحو ٢٠ ٪ من الإنتاج العالمى للمنظفات يستعمل هذه المادة، ولكن هذه المادة على أية حال لا تضاف إلى المنظفات الصناعية إلا بكميات قليلة، كما فى سويسرا حيث لا تزيد نسبتها على ٠,٥ ٪ فقط.

وأهم ما يعيب مادة الإديتا أن لها القدرة على التقاط أيونات الفلزات الثقيلة من الماء، مثل أيونات الزنك والرصاص، والزئبق والكادميوم، وهى أيونات شديدة السمية. ورغم أن سويسرا تستخدم كميات صغيرة من الإديتا فى منظفاتها، إلا أن مياه الشرب فيها تحتوى على تركيز من هذه المادة يتراوح بين ٠,٠١ ـ ٠,٠٤٥ من المليجرام فى اللتر.

ورغم أن هذا التركيز يقل كثيرا عن الجرعة المميتة للإديتا، التى تبلغ نحو ١٠ جرامات فى اللتر عن طريق الفم (عن طريق مياه الشرب)، إلا أن أحدا لا يعرف حتى الآن التأثير التراكمى لهذه المادة، أو تأثير أملاحها مع الفلزات الثقيلة على الإنسان.

وقد بينت كثير من الدراسات أن المنظفات السائلة أشد سمية من المنظفات الصناعية المستخدمة على هيئة مساحيق، ولكن لحسن الحظ لوحظ أن أغلب المنظفات السائلة سهلة التحلل، بالإضافة إلى أن تركيزها فى مياه الغسيل يقل كثيرا عند اختلاطها بمياه الصرف الأخرى، وبذلك يصل تركيزها إلى حدود غير ضارة قبل دخولها إلى محطات تنقية المياه التى تنتج مياه الشرب.

الشامبو: Shampoo

كان الناس فيما مضى ينظفون شعورهم بطرق مختلفة، فكان المصريون القدماء يستعملون الماء المضاف إليه عصير الليمون، وكان هذا الخليط يساعد على إزالة الزيوت التى تفرزها قشرة الرأس. وقد ظل هذا الخليط مستعملا لعدة قرون، ثم أضيفت إليه بعد ذلك فى عصور أخرى كمية صغيرة من الصابون وبعض قطرات من العطر.

وقد ظهر ما يشبه المنظف الصناعى فى أوربا فى أواخر العصور الوسطى واستخدم فى تنظيف شعر الرأس، وكان هذا السائل يحضر بغلى الصابون مع الماء ويضاف إليه قليل من الصودا، وكان هذا المحلول يساعد على إزالة الزيت من الشعر وما به من قشور، واستمر العمل بهذا الخليط مدة طويلة وتناقل الناس استعماله من جيل لآخر.

وقد استخدمت كلمة شامبو أول الأمر فى إنجلترا، وذلك بعد أن قامت الحكومة البريطانية باستلام حكم الهند من شركة الهند الشرقية عام ١٨٧٠ . وكان أفراد الطبقة العليا فى بريطانيا يفاخرون باستعمال بعض الكلمات الهندية ويعتبرون ذلك دليلا على علو وضعهم الاجتماعى والسياسى، ولذلك نجد أن مصففى الشعر لأفراد الطبقة الراقية فى إنجلترا، هم أول من استخدم كلمة شامبو، وهى كلمة هندية الأصل وتعنى التدليك.

ولم يكن هذا الشامبو مستحضرا خاصا يعبأ فى زجاجات، أو يمكن شراؤه من المحلات التجارية كما نرى الآن، ولكنه كان خليطا خاصا يحضر فى صالونات الحلاقة الخاصة بالطبقة الراقية فقط، وكان يستخدم فى تدليك فروة الرأس والشعر، وكان كل مصفف للشعر يحتفظ لنفسه بسر هذا الخليط وبطريقة صنعه التى كانت تختلف من صالون لآخر.

ومن الناحية الفنية فإن أول شامبو ظهر فى ألمانيا عام ١٨٩٠ بعد اكتشاف المنظفات الصناعية، وتم تسويقه كمستحضر معبأ فى زجاجات، ويمكن شراؤه من المحلات التجارية، واستخدم بعد الحرب العالمية الأولى فى تنظيف الشعر، وأطلق عليه اسم شامبو.

والشامبو من عائلة المنظفات الصناعية. وهو يستعمل حاليا بكثرة فى إزالة الزيوت التى تفرزها فروة الرأس وما يعلق بها من أوساخ وعبار، بديلا للصابون لأنه يفوقه فى القدرة على التنظيف.

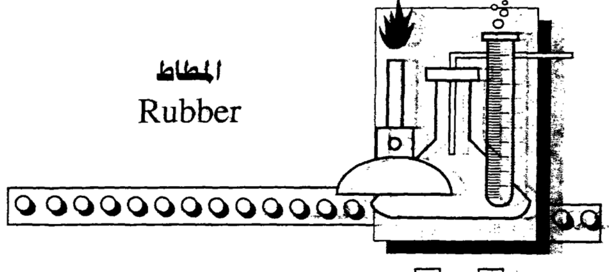
ومن المعروف أن الصابون عادة ما يترك وراءه أثرا خفيفا على الأكواب والأوانى الزجاجية، كما يترك رواسب لزجة على آلات الغسيل، ويعطى محلولا غير رائق مع الماء. وعند غسيل الشعر بالصابون فإن بعض هذه الرواسب يتبقى على سطح الشعر، ولا يمكن إزالتها بالغسل بالماء.

وتتكون هذه الرواسب الخفيفة نتيجة لتفاعل الصابون مع الأملاح والأحماض الموجودة طبيعيا فى الماء. وكثيرا ما تعلق هذه الرواسب بنسيج الملابس ولا يمكن إزالتها بالغسيل المتكرر بالماء، وعند زيادة بعض هذه الرواسب عن حدود معينة، فإنها تترك أثرا أصفر اللون على الملابس عند كيها على درجة حرارة عالية.

وعندما تعلق هذه الرواسب التى لا تذوب فى الماء بسطح الشعر، فإنها، على قلتها، تفقده لمعانه الطبيعى، ولهذا فإن الشامبو، وهو منظف صناعى يفوق الصابون فى قدرته على تنظيف الشعر واحتفاظه بلمعانه الطبيعى، وذلك لأن الشامبو لا يعطى رواسب مع المياه الطبيعية بكل أنواعها.

وقد ازدهرت صناعة الشامبو بعد ذلك ازدهارا كبيرا، وصنعت منه عدة أنواع، فهناك شامبو خاص بالشعر الدهنى، وشامبو خاص بالشعر الجاف، كما ظهرت منه أنواع أخرى تحتوى على بعض الإضافات مثل الڤيتامينات وغيرها.

المطاط
Rubber



المطاط الطبيعى

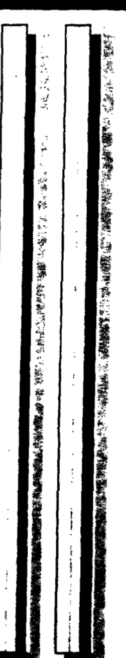
مطاط النيوبرين

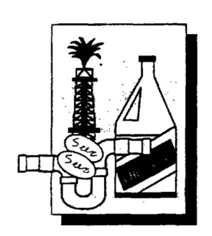
وبونا N - وبونا S

مطاط البيوتيل

مطاط السليكون

الفلكنة





عندما وصل الغزاة الأسبان الأوائل إلى الدنيا الجديدة، وجدوا أن بعض أطفال الهنود الحمر يلعبون بكرات مصنوعة من مادة غريبة، ولها القدرة على الارتداد عند ارتطامها بسطح الأرض.

ولم يهتم الأسبان الأوائل بهذه المادة، فقد كان هدفهم الأول هو البحث عن الذهب وبعض مصادر الثروة الأخرى، ولذلك لم يعيروا التفاتا لهذه الكرات ولا للمادة المصنوعة منها.

وفى عام ١٥٢١ رأى بعض المستكشفين الأسبان بعض الوطنيين من أهل المكسيك وهم يستخرجون مادة لبنية مرنة من أشجار خاصة كانوا يطلقون عليها اسم «كاو أوتشو» «Cao Auchu»، وهى كلمة تعنى فى لغتهم «الشجرة الباكية» أو «شجرة الدموع».

وكان الوطنيون يقومون بتشريط لحاء هذه الأشجار فيخرج منها نز يشبه اللبن، يجمعونه فى أوانى خاصة ويتركونه جانبا مدة من الزمن فينفصل هذا النز إلى ماء وسائل كثيف، وبعد أن يتخلصوا من الماء يحولون السائل الكثيف إلى كرات يزداد تماسكها عند تعريضها للحرارة.

وبعد نحو مائتى عام روى بعض الفرنسيين الذين كانوا يستكشفون الأراضى الممتدة على طول نهر الأمازون، أن سكان هذه المناطق من الهنود كانوا يصنعون من هذه المادة صنادل ونعالا وبعض الأقداح، وأطلقوا على هذه المادة اسم «الكاوتشوك» وهو اسم مستخرج أو محرف من الاسم الوطنى لشجرة المطاط.

وعندما أخذ الكاوتشوك إلى أوربا لم يهتم به أحد، فلم تكن له فائدة معروفة فى ذلك الحين، وكانت أى أداة تصنع منه تصبح لزجة فى الجو الحار، وتتحول إلى مادة هشة فى الشتاء البارد فى أوربا.

وأول من اكتشف فائدة للكاوتشوك كان العالم الإنجليزى «بريستلى» فقد وجد عام ١٧٦٦ أنه يمحو الكتابة بأقلام الرصاص من على الورق، ولهذا أطلق عليه اسم «Rubber» وهى تعنى الماحى أو المساح.

وفى عام ١٨٢٣ صنع شاب إسكتلندى يدعى «تشارلز ماكنتوش» نوعا من النسيج لا ينفذ منه الماء، وذلك بوضع طبقة رقيقة من المطاط بين طبقين من النسيج، وضغطهما معا. وقد كانت هذه هى البداية الأولى فى تصنيع المعاطف الواقية من المطر، وعرفت فيما بعد باسم «معاطف ماكنتوش» نسبة إلى مبتكرها، ولكن نسيج هذه المعاطف كان ينكمش ويتجعد ويتحول إلى نسيج يابس فى الجو البارد، كما كانت تنطلق منها رائحة منفرة فى الجو الحار.

وقد كانت هناك محاولات عدة لتحسين صفات المطاط الطبيعى أهمها المحاولات التى كان يجريها الأمريكى «تشارلز جوديير» «Charles Goodyear»، وكان يعتقد أن معاملة المطاط الطبيعى بحمض التريك قد تحسن خواصه، ولكن محاولاته الأولى التى أجراها عام ١٨٣٦ لم تحقق النجاح المطلوب.

وقد علم «جوديير» أن رجلا هولنديا يدعى «ڤان چيونز» «Van Geuns» كان يستعمل بعض المحاليل المحتوية على الكبريت لتحسين صفات المطاط، ونجح فى أن يصنع منه بعض الوسائد وبعض خراطيم الحريق.

كذلك اطلع «جوديير» على تسجيل لطريقة ابتكرها رجل يدعى «هيوارد» «Hayword» عام ١٨٣٥ واستخدم فيها مسحوق الكبريت بعد خلطه مع المطاط وتعريضه لضوء الشمس مدة من الزمن.

وقد أسرع «جوديير» بشراء حقوق هذا التسجيل وبدأ فى إجراء تجارب مماثلة، واكتشف فى إحدى هذه التجارب أن تسخين المطاط الطبيعى مع الكبريت يحسن كثيرا من خواصه، ويحوله إلى جسم جامد مرن يمكن استخدامه فى كثير من الأغراض، وعرفت هذه الطريقة فيما بعد باسم «الفلكنة» «Vulcanization»، وقام بتسجيلها عام ١٨٤٤.

وبعد اكتشاف طريقة الفلكنة، زاد الطلب على المطاط الطبيعى الذى كان يستخرج من نوع من الشجر يعرف باسم «هيفيا برازيلنسس» «Hevea Brazilensis» التى تنمو فى حوض نهر الأمازون.

وكانت حكومة البرازيل تشدد الرقابة على مزارع أشجار المطاط باعتبارها ثروة قومية، ومصدرا هاما للعملات الأوربية، ولكن الإنجليز وضعوا خطة للحصول على بذور هذه الأشجار لمحاولة زرعها فيما بعد فى الهند وسيلان التى يشبه جوها الحار جو البرازيل.

وقد استطاع رجل إنجليزى الجنسية عام ١٨٧٣ أن يهرب من الرقابة التى تفرضها حكومة البرازيل، وخرج منها حاملا نحو ٢٠٠٠ بذرة من بذور هذه الأشجار، التى زرعت فيما بعد فى الهند وسيلان ونمت فيهما بشكل طبيعى.

وقد انتقلت بعد ذلك زراعة شجر المطاط إلى الملايو عام ١٩٠٧ ونقلها الهولنديون إلى أندونيسيا، وفعل ذلك الفرنسيون فى الهند الصينية، وقدرت مساحة الأرض المزروعة بأشجار المطاط فى مناطق جنوب شرق آسيا بنحو ١١ مليون فدان، ويحتوى كل فدان منها على نحو ١٠٠ شجرة أو أكثر.

وتبلغ كمية المطاط الطبيعى الناتج من كل فدان نحو ٢٠٠ ـ ٣٠٠ كيلو جرام على أساس الوزن الجاف للمطاط.

المطاط الصناعى:

عندما اشتد الطلب على المطاط الطبيعى نتيجة للتوسع الصناعى فى بعض دول العالم، ونتيجة لاختراع السيارات وصنع الإطارات المملوءة بالهواء عام ١٨٩٦، أصبحت الكميات المنتجة من المطاط الطبيعى لا تكفى لمقابلة الاحتياجات الصناعية، ولهذا بدأت المحاولات التى كان الهدف منها صنع مادة تشبه فى خواصها المطاط الطبيعى ويمكن استعمالها بديلا له.

وكانت ألمانيا من أوائل الدول التى شعرت بالحاجة إلى إيجاد بديل للمطاط الطبيعى وخاصة فى أثناء الحرب العالمية الأولى عام ١٩١٤، فقد انقطعت عنها

واردات المطاط الطبيعى الواردة من منطقة جنوب شرق آسيا، وكان على علماء الكيمياء بها أن يجدوا بديلا له يمكن استخدامه فى التجهيزات الحربية الألمانية وفى غيرها من الصناعات.

وأول من اكتشف التركيب الكيميائى للمطاط الطبيعى كان العالم البريطانى «فاراداى»، فقد اكتشف هذا العالم أن المطاط مركب عضوى يتكون من الكربون والهدروچين فقط، وأن نسبة وجودهما فيه هى خمس ذرات من الكربون إلى ثمانى ذرات من الهدروچين، وبذلك أصبحت صيغته الكيميائية الأولية (C_5H_8).

وقد تبين عام ١٨٦٠، أن المطاط الطبيعى يعطى عند تقطيره مركبا غير مشبع يتكون من نفس العدد من ذرات الكربون والهدروچين، أى أن صيغته الأولية كذلك هى (C_5H_8) وعرف باسم «الأيزوبرين»، وهو يشبه البيوتاداين فى تركيبه بل هو مثيل بيوتاداين.

وقد اكتشف بعد ذلك كيميائى بريطانى يدعى «ماتيوز» «Matthews» أن الأيزوبروين يمكن أن يتحول فى وجود فلز الصوديوم، إلى بوليمر يشبه المطاط الطبيعى فى خواصه العامة.

$$\underset{\text{أيزوبروين}}{CH_2 = \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} - CH = CH_2} \xrightarrow{Na} \left[\underset{\text{بولى أيزوبروين}}{- CH_2 - \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C} = CH - CH_2 -} \right]_n$$

وقد نجح الألمان فى خلال الحرب العالمية الأولى فى تحضير مطاط صناعى ببلمرة مركب غير مشبع من مشتقات البيوتاداين، ويعرف باسم «ثنائى مثيل بيوتاداين»، وأطلق على هذا المطاط اسم «المطاط المثيلى» «Methyl Rubber» وأنتجت منه كميات لا بأس بها، ولكنه لم يكن صالحا للاستعمال فى كل الأغراض، بالإضافة إلى أن تكلفته كانت مرتفعة إلى حد ما بسبب صعوبة الحصول على مركب «ثنائى مثيل بيوتاداين» فى ذلك الوقت.

مطاط النيوبرين:

تمكن كيميائى أمريكى يدعى «كاروزرس» «W. H. Carothers» من بلمرة مركب آخر غير مشبع من مشتقات البيوتادايين، ويعرف باسم «كلورو بيوتادايين»، وتحويله إلى مادة تشبه المطاط الطبيعى فى خواصها المرنة، ولكنها جامدة إلى حد ما وتشبه المطاط المفلكن فى خواصها.

وفى عام ١٩٣٢ قامت شركة «ديبون» الأمريكية بإنتاج مطاط صناعى من الكلورو بيوتادايين وأطلقت عليه اسم «نيوبرين» «Neoprene».

$$\underset{\text{كلوروبيوتادايين}}{CH_2 = \underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}} - CH = CH_2} \longrightarrow \underset{\text{نيوبرين}}{\left[CH_2 - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}} = CH - CH_2 \right]}$$

وقد استعملت هذه المادة فى صناعة أنواع من الطلاء المقاوم للرطوبة وللأحماض، كما استعملت فى صنع بعض المواد اللاصقة، وصنعت منها بعض النعال المرنة للأحذية وعرفت باسم «مطاط الكريب».

وقد صنعت بعد ذلك أنواع جديدة من المطاط الصناعى بطريقة «البلمرة المشتركة» «Copolymerization» لمادتين معا، إحداهما من نوع الأوليفين الثنائى التى تحتوى جزيئاتها على رابطتين غير مشبعتين، والأخرى مادة مشتقة من الإثيلين وبجزيئاتها رابطة غير مشبعة واحدة.

مطاط بونا ــ S:

قامت شركة «باير» الألمانية عام ١٩٣٥ بإنتاج مطاط صناعى من هذا النوع بالبلمرة المشتركة بين البيوتادايين وبين الستايرين فى وجود فلز الصوديوم.

وقد أطلق على هذا المطاط اسم «بونا ـ S» «BUNA - S» حيث ترمز «B» إلى البيوتادايين، و «Na» إلى فلز الصوديوم، و«S» إلى الستايرين.

$$CH_2 = CH.\ CH = CH_2 + \underset{|}{\overset{C_6H_5}{CH}} = CH_2 \xrightarrow{Na}$$

بيونادايين   ستايرين

$$\left[- CH_2 - CH = CH - CH_2 - \overset{C_6H_5}{\underset{}{CH}} - CH_2 - \right]_n$$

مطاط بونا - S

ويمكن تغيير نسب كل من المادتين الداخلتين فى صنع هذا المطاط وبذلك يمكن تغيير صفاته ومرونته والأوجه التى يستخدم فيها فى الصناعة، فعند بلمرة البيوتادايين وحده ينتج بوليمر مرن وعالى المرونة من النوع الذى يطلق عليه «إيلاستومر» «Elastomer»، كذلك عند بلمرة الستايرين وحده يعطى بوليمرا جامدا، ولهذا فإن زيادة نسبة البيوتادايين فى مطاط «بونا S» تعطى نوعا من المطاط المرن، أما زيادة نسبة الستايرين فى البوليمر المشترك فتعطى مطاطا أكثر صلابة.

وقد صنع هذا المطاط فى أمريكا كذلك وعرف باسم «المطاط الحكومى» «Government Rubber» ويرمز له بالرمز «GR - S».

وقد كان الستايرين يصنع من البنزين والإثيلين لتكوين مركب إثيل البنزين، ثم تنزع ذرتا هيدروچين من هذا المركب بواسطة أكسيد الحديد فى عملية تعرف باسم نزع الهدروچين «Dehydrogenation»، فيتحول إلى الستايرين

$$C_6H_5.\ CH_2.\ CH_3 \xrightarrow{FeO} C_6H_5.\ CH = CH_2$$

إثيل بنزين   ستايرين

كذلك كان البيوتادايين يصنع من غاز البيوتيلين الناتج من عمليات تكرير البترول، وذلك بنزع ذرتى هدروچين منه بواسطة مادة حافزة للتفاعل مثل فوسفات النيكل والكالسيوم.

$$CH_3.\ CH_2.\ CH = CH_2 \xrightarrow[(PO_4)]{Ca / Ni} CH_2 = CH.\ CH = CH_2$$

بيوتيلين   بيوتادايين

وعادة ما تضاف مواد أخرى إلى خليط المادتين السابقتين فى أثناء عملية البلمرة المشتركة، والهدف من إضافة بعض هذه المواد هو السيطرة على درجة البلمرة وعلى طول السلاسل الهدروكربونية الناتجة.

والناتج من تفاعل البلمرة عادة ما يكون على هيئة سائل لزج كثيف القوام، يعرف باسم «لاتكس» «Latex»، وتزداد درجة لزوجة السائل بإضافة الملح، ثم يضاف إليه بعد ذلك حمض مخفف حتى يتخثر ويتجمع على هيئة كتل من المطاط المرن، يتم ترشيحها ثم تجفف.

والمطاط المرن أو الراتينجات التى تحتوى على نسبة عالية من البيوتاداين فهى تستعمل فى صنع أنواع من الطلاء وفى تكسية بعض أنواع من النسيج لجعلها منيعة للماء.

أما المطاط من نوع «بونا S» الذى يحتوى على نسبة عالية من الستايرين، والذى يتصف بصلابته، فيستعمل فى صنع نعال الأحذية وفى بعض الأغراض الأخرى.

والنوع الغالب من مطاط «بونا S» يحتوى عادة على نسب متكافئة من كل من البيوتادايين والستايرين، وهو يستعمل فى صناعة الأنواع العادية من المطاط كما تصنع منه إطارات السيارات وغيرها.

وقد تطورت عملية البلمرة المشتركة حديثا، فهى تجرى حاليا على هيئة مستحلب، وتتم فيها البلمرة فى درجة الحرارة العادية، ولهذا تسمى البلمرة على البارد «Cold Polymerization». والمطاط الناتج بهذه الطريقة شديد التحمل للاحتكاك والبرى، ويستخدم عادة فى صنع الإطارات الخارجية للسيارات والشاحنات.

مطاط بونا ـ N:

حضر نوع آخر من المطاط بالبلمرة المشتركة للبيوتادايين مع الأكريلونتزيل، وهو مشتق السيانيد من الإثيلين.

$$\mathrm{CH_2 = CH.\ CH = CH_2 + \underset{}{\overset{CN}{\overset{|}{C}}}H = CH_2 \longrightarrow}$$

بيوتادايين   أكريلونتريل

$$\left[-CH_2 - CH = CH\ .\ CH_2 - \overset{CN}{\overset{|}{C}}H - CH_2- \right]_n$$

مطاط بونا -N

وتتم البلمرة فى هذه الحالة بخلط البيوتادايين مع الأكريلونتريل فى وجود الماء وعامل حافز من فوق كبريتات الصوديوم. ويلزم تبريد خليط التفاعل لأن التفاعل طارد للحرارة، وذلك منعا لزيادة الضغط فى إناء التفاعل نتيجة لوجود البيوتادايين.

ويعرف هذا المطاط باسم مطاط «بونا N» «BUNA - N» حيث ترمز «N» إلى الأكريلونتريل، وذلك فى ألمانيا، أما فى الولايات المتحدة فيطلق عليه اسم «GR - N».

وتتصف هذه الأنواع من المطاط بصفاتها الجيدة، فمطاط «بونا S» بعد فلكنته، يقاوم الحرارة والاحتراق إلى حد كبير، ويتصف بمقاومته الكبيرة لعوامل البرى والاحتكاك ويعدم تأثره بطول مدة التخزين. كذلك يتصف مطاط «بونا N» بمقاومته العالية لمنتجات البترول، وهو لا ينتفخ عند ملامستها، ولذلك تصنع منه الخراطيم التى تنقل هذه المواد، كما تبطن به السطوح الداخلية لبعض صهاريج البترول، وتصنع منه بعض «الجوانات» التى تمنع تسرب الزيوت من الآلات والمعدات.

ويتضح من ذلك أن صناعة المطاط الصناعى قد بدأت قبل الحرب العالمية الثانية فى ألمانيا وفى الولايات المتحدة، وفى الاتحاد السوفيتى السابق، وبلغ إنتاج هذا المطاط نحو ٩٠٠,٠٠٠ طن فى عام ١٩٤٨ فى هذه الدول وفى بعض الدول الأخرى البعيدة عن ميدان الحرب، مثل كندا، وخاصة بعد أن دخلت اليابان الحرب وتوقف ورود المطاط الطبيعى إلى الحلفاء.

ويتضح لنا كذلك أهمية المطاط الصناعي في مجابهة احتياجات مختلف الصناعات، فالكمية المنتجة منه عام ١٩٤٨ وهي تصل إلى ٩٠٠,٠٠٠ طن تكافئ كمية المطاط الطبيعي التي يمكن إنتاجها من نحو خمسة ملايين فدان من مزارع المطاط.

وقد أنتجت بعد ذلك أنواع أخرى من المطاط بالبلمرة المشتركة بين البيوتاداين وبعض مركبات الفاينيل مثل كلوريد الفاينيل ونتج عنها بعض أنواع المطاط التي تقاوم فعل الحرارة والمواد الكيميائية ولا تتأثر بطول التخزين.

كذلك أنتج نوع من المطاط بالبلمرة المشتركة للبيوتاداين وحمض الأكريليك.

$$CH_2 = CH.\ CH = CH_2 + \underset{\text{حمض أكريليك}}{\overset{\overset{COOH}{|}}{CH} = CH_2} \longrightarrow$$

$$\left[CH_2 .\ CH = CH .\ CH_2 - \overset{\overset{COOH}{|}}{CH} - CH_2 \right]$$

ويلاحظ أن السلاسل الهدروكربونية في هذا المطاط بها مجموعات كربوكسيل تساعد على عملية الفلكنة.

مطاط البيوتيل:

كذلك صنعت أنواع أخرى من المطاط من مواد غير البيوتاداين، ومن أمثلتها «مطاط البيوتيل» «Butyl Rubber» الذي يصنع ببلمرة الأيزوبيوتيلين.

$$\underset{\text{أيزوبيوتيلين}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} = CH_2 + \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} = CH_2} \longrightarrow \underset{\text{مطاط البيوتيل}}{\left[\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - CH_2 \right]_n}$$

ويتم الحصول على الأيزوبيوتيلين من قطفة البيوتان، ويتم إسالة خليط البيوتان والأيزوبيوتيلين أولا، ثم يمتص الأيزوبيوتيلين غير المشبع فى حمض الكبريتيك المركز، ويطلق منه بعد ذلك الأيزوبيوتيلين بالحرارة، ولا يمتص البيوتان المشبع فى الحمض بل يبقى كما هو.

$$CH_2 = C(CH_3)_2 + H.HSO_4 \xrightarrow{\text{تبريد}} CH_3 - C(CH_3)_2 - HSO_4$$

(تسخين)

وتتم بلمرة الأيزوبيوتيلين على البارد، فهو يذاب أولا فى هدروكربون مسال مثل البروبيلين، ويضاف إليه قدر صغير من الأيزوبرين أو من البيوتادايين للمساعدة على بدء تفاعل البلمرة، ويبرد المحلول إلى نحو -٩٠° سلزيوس، ثم تضاف المادة الحافزة، وهى فى هذه الحالة كلوريد الألومنيوم اللامائى.

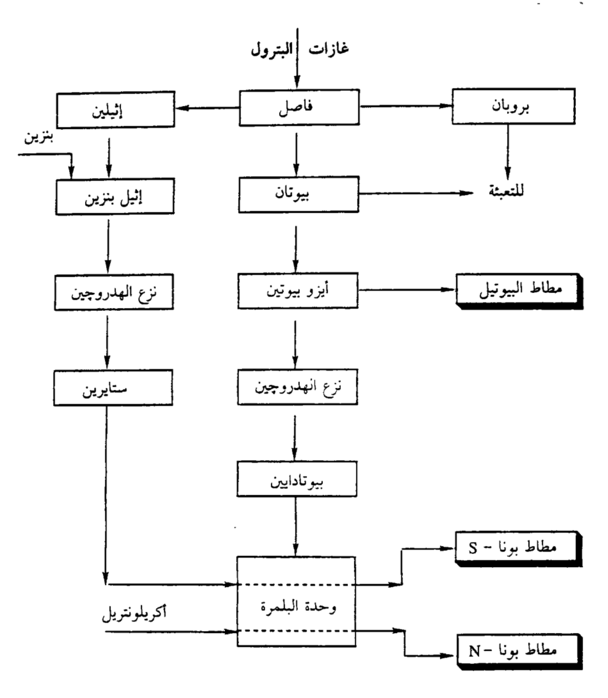
وعند نهاية البلمرة، يتم التخلص من السائل المذيب، وهو الهدروكربون المسال بواسطة الماء الساخن، ثم يفصل البوليمر الناتج ويجفف، ويضغط بعد ذلك على هيئة شرائح.

ويتميز مطاط البيوتيل بأنه لا يسمح بمرور الغازات فى خلال الأغشية أو الأفلام المصنوعة منه، ولذلك يستخدم فى صنع الإطارات الداخلية للسيارات والشاحنات، وتصنع منه الخراطيم والأنابيب التى تنقل بالبخار أو الغازات، كما يستعمل فى عزل أسلاك الكهرباء. ويضاف إلى ذلك أيضا أنه يدخل فى صناعة أنواع العلك (اللبان) المعروفة باسم «Chewing Gum».

مطاط الإثيلين ـ بروبيلين:

صنع حديثا نوع من المطاط بالبلمرة المشتركة بين الإثيلين والبروبيلين، وهو يعرف باسم «مطاط الإثيلين ـ بروبيلين»، وبدأ إنتاجه على نطاق تجارى لأول مرة فى الولايات المتحدة. ولهذا المطاط مزايا متعددة فهو يقاوم تأثير المواد الكيميائية وتأثير الأوزون، وهو يجمع بين قوة المطاط الطبيعى وتحمله، وبين مقاومة مطاط البيوتادايين ـ ستايرين للنحر والتآكل، وبين مقاومة مطاط البيوتيل لفعل الأوزون لعدم احتوائه على رباطات ثنائية فى سلاسله الهدروكربونية.

$$\left[- \underset{CH_3}{\overset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \right]_n$$



بعض أنواع المطاط الصناعى المنتجة

من غازات البترول

مطاط السليكون:

يتكون مطاط السليكون من سلاسل طويلة تتتابع فيها ذرات السليكون والأكسجين، وتتصل بها مجموعات جانبية من مجموعات الألكيل.

وتحضر مركبات السليكون المحتوية على مجموعات هدروكسيل بواسطة التحلل المائى لكلوريدات السليكون. وقد استحدثت طريقة جديدة عام ١٩٤٥ فى الولايات المتحدة لتحضير ثنائى كلورو ثنائى مثيل السليكون بتسخين مسحوق السليكون مع حافز من النحاس عند ٢٦٠° سبزيوس، ثم إمرار كلوريد المثيل على هذا الخليط.

$$2CH_3Cl + Si \xrightarrow{Cu} CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{Si}}-CH_3$$

ثنائى كلورو مثيل السليكون

وعند تحليل هذا المركب بالماء تستبدل مجموعات الكلور بمجموعات هدروكسيل ويحدث بينها تكاثف لتعطى بوليمرا مستقيم السلسلة.

$$Cl-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}-Cl + 2HOH \longrightarrow HO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}-OH + 2HCl$$

$$HO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}-O\boxed{H + HO}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}-OH \xrightarrow{-H_2O} \left[-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}-O-\right]_n$$

بوليمر المطاط

ويمكن التحكم فى طول سلسلة البوليمر بإضافة مركب يحتوى على مجموعة هدروكسيل واحدة مثل هدروكسى ثلاثى مثيل السليكون $[Si(CH_3)_3OH]$ الذى يتفاعل مع نهاية سلسلة البوليمر ويمنع نموها عن الحد المطلوب.

ويتصف مطاط السليكون بأنه يبقى مرنا فى درجات الحرارة المنخفضة التى يتحول عندها المطاط العادى إلى مادة هشة ويصبح قصيفا. كذلك يتميز مطاط السليكون بأنه لا يفقد مرونته عند درجات الحرارة العالية التى يفقد عندها المطاط الطبيعى مرونته إلى الأبد.

ويمكن تحسين صفات مطاط السليكون وزيادة مقاومته للقطع ولتأثير الزيوت والمذيبات، بإضافة بعض بوليمرات الفلور مثل التفلون. وتستخدم هذه الأنواع من مطاط السليكون فى صنع بعض أجزاء الطائرات، وفى صنع الجوانات ومواد العزل، كما تدخل فى صناعة بعض قنوات نقل الهواء الساخن وفى بعض أجهزة التسخين. وقد استعمل أخيرا مطاط السليكون فى صنع الأنابيب المستخدمة فى الطب مثل أنابيب نقل الدم وغيرها.

فلكنة المطاط:

عندما نجح «جوديير» فى تحويل المطاط من حالته اللزجة إلى حالته الجامدة المرنة بتسخينه مع الكبريت عند درجة حرارة عالية، أطلق على هذه العملية اسم «الفلكنة» «Vulcanization» نسبة إلى اسم إله النار.

وتستخدم عملية الفلكنة مع كل من المطاط الطبيعى والمطاط الصناعى لتشابههما فى التركيب، وعادة ما يستخدم الكبريت فى هذه العملية، وإن كانت بعض المواد الأخرى قد استعملت لهذا الغرض مثل بعض مركبات الكبريت وبعض مركبات النتروچين وبعض فوق الأكاسيد العضوية.

ولا يعرف على وجه التحديد تفسير شاف لعملية الفلكنة، ولكن المعتقد أنها تخدم غرضين أساسيين، الأول منهما هو ربط سلاسل بوليمر المطاط معا فى تركيب شبكى إلى حد ما فيتحول البوليمر إلى جسم جامد ولكنه لا يفقد مرونته، والثانى منهما هو أن بعض المواد المستخدمة قد تساعد على استكمال عملية البلمرة.

وأحد الأمثلة التى توضح فعل عامل الفلكنة وأهميته فى ربط سلاسل البوليمر معا، هو استخدام أكسيد الزنك فى فلكنة البوليمر المشترك الناتج من

البيوتادايين وحمض الأكريليك، فسلاسل هذا النوع من المطاط تحتوى على مجموعات كربوكسيل جانبية تتحد مع أكسيد الزنك وتعطى بذلك نوعا من المطاط ذا مرونة عالية تفوق غيرها من الأنواع.

$$\left[\begin{array}{l} -CH_2-CH=CH-CH_2-\underset{|}{C}H-CH_2- \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COO\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Zn \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COO\diagup \\ -CH_2-CH=CH-CH_2-\overset{|}{C}H-CH_2- \end{array}\right]_n$$

ويمكن زيادة معدل الفلكنة بإضافة مواد تساعد على ذلك، مثل بعض أكاسيد الفلزات، وبعض الهيدروكسيدات، وبعض الكربونات، ثم استخدمت بعد ذلك مواد عضوية مثل الأمينات ومشتقاتها، ويطلق على هذه المواد اسم «المعجلات» «Accelerators»، وهى تساعد على التقليل من كمية عامل الفلكنة المستخدم، مثل الكبريت، وتزيد من مدة صلاحية المطاط للتشغيل والاستعمال.

وعادة ما يضاف إلى المطاط مواد أخرى لتقويته وزيادة مقاومته للبرى والاحتكاك، مثل سناج الفحم الذى يضاف إلى المطاط المستخدم فى صنع إطارات السيارات، ويعطيها اللون الرمادى الأسود. أما إذا أريد الاحتفاظ باللون الفاتح للمطاط، فيمكن استخدام بعض السليكات لهذا الغرض. ويطلق على هذه المواد اسم «المواد المالئة» «Fillers».

وعادة ما يضاف خليط مواد الفلكنة والمعجلات والمواد المالئة، وكذلك المواد الملونة إلى المطاط الطبيعى قبل عملية فلكنته بالحرارة.

مواد مشابهة للمطاط:

تتصف بعض مركبات الكبريت بأن لها خواص تشبه إلى حد كبير خواص المطاط. وقد حضرت إحدى هذه المواد عام ١٨١٩ بتفاعل «ثنائى كلورو إيثلين» مع مركب بولى كبريتيد الصوديوم»، وتكون منهما معا بوليمر مشترك تتكرر فيه ذرات الكربون مع ذرات الكبريت.

$$Cl\ \vert\ CH_2.\vert CH_2\ Cl + Na\ \vert - S_4 - \vert Na \longrightarrow$$

بولى كبريتيد الصوديوم ثنائى كلورو إثيلين

$$\left[- CH_2.\ CH_2 - S_4 - \right]_n$$

وقد حضرت هذه المادة كأول مطاط تخليقى عام ١٩٣٠ فى الولايات المتحدة تحت اسم «ثيوكول» «Thiokol»، وأجريت عملية التكثيف بين المواد المتفاعلة فى وجود الماء لتكوين مستحلب أمكن بعد تخثره، تحويله إلى كتل تشبه المطاط.

وقد أمكن إنتاج مادة مشابهة من مشتق آخر من مشتقات الإثيلين يعرف باسم «إثير ثنائى كلورو ثنائى الإثيل» الذى يحضر من كلورو هدرين الإثيلين. وعند مفاعلة هذه المادة مع بولى كبريتيد الصوديوم يتكون منهما أحد البوليمرات التى تتكرر فى سلاسلة ذرات الكربون والأكسجين والكبريت.

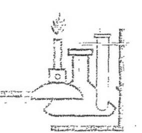
$$\begin{matrix} Cl\ CH_2.\ CH_2\ OH \\ Cl\ CH_2.\ CH_2\ OH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} Cl\ CH_2\ CH_2 \diagdown \\ Cl\ CH_2\ CH_2 \diagup \end{matrix} O$$

كلورو هدرين الإثيلين إثير ثنائى كلورو ثنائى الإثيل

$$Cl\ \vert CH_2.\ CH_2.\ O.\ CH_2.\ CH_2\ \vert Cl + Na \vert - S_4 - \vert Na$$

$$\longrightarrow \left[- CH_2.\ CH_2.\ O.\ CH_2.\ CH_2 - S_4 - \right]_n$$

ويمكن تحضير هذه المواد على هيئة سوائل أو على هيئة مطاط، وهى تتصف بمقاومتهـا لفعل الزيوت والمذيبات، وقد تستعمل على هيئة مستحلبات تطلى بها سطوح الفلزات والأخشاب وكتل الأسمنت لحمايتها ووقايتها من فعل الرطوبة وعوامل التآكل.



الصناعات الكيميائية ركيزة هامة من ركائز الاقتصاد القومى فى كثير من الدول، وقد صدرت هذه السلسلة على أمل أن تسد حاجة القارئ إلى مزيد من دراسة ومعرفة هذا النوع من الصناعات الأساسية.

وهذا الكتاب هو الجزء الثالث من سلسلة الصناعات الكيميائية، وهو يتضمن شرحا مفصلا لصناعة البترول وصناعة البتروكيميائيات التى تستخدم فى إنتاجها غازات البترول وبعض مقطراته، وهى مواد هامة تدخل فى كثير من الصناعات الكيميائية المعروفة اليوم.

ويحتوى هذا الجزء أيضا على نبذة عن المطاط الطبيعى وعن الطرق المستخدمة فى إنتاج الأنواع المختلفة من المطاط الصناعى من أصول بترولية.

ويوجد بهذا الجزء كذلك باب خاص عن الصابون والمنظفات الصناعية المتداولة اليوم، يتضمن تركيبها وطرق تصنيعها مع دراسة مبسطة للأثر السام لبعض هذه المنظفات على بيئة الإنسان.

